ENCYCLOPÉDIE
CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique



PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ARSON et AUDOUIN, ing. en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; BERTHELOT, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ingénieur directeur de la maison Christofle
M. BOURGEOIS, préparat. du cours de chimie organique au Muséum; BOURGOIN, profes. à l'École de pharmacie
CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz; Ad. CARNOT, directeur des études de l'École des Mines;
CHASTAING, pharmacien en chef de la Pitié; CLÈVE, prof. à l'Université d'Upsal; Ch. CLOEZ, répét. à l'Éc. polytechnique
CUMENGE, ingén. en chef des mines; CURIE (J.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier
DEBIZE, ing. en chef des manuf. de l'État; DEBRAY, membre de l'Institut; DECAUX, direct. des teintures des manuf. de l'État
DEHÉRAIN, professeur au Muséum; DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Cece
DUBREUIL, président de la chambre de commerce à Limoges; DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique
DUQUESNAY, ingénieur des manufactures de l'État; EUVERTE, directeur des forges de Terre-Noire
De FORCRAND, docteur ès-sciences; GAUDIN, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie
GIRARD, dir. du laboratoire municipal; L. GRUNER, inspecteur général des mines
HENRIVAUX, s.-dir. de la manuf. des glaces de St-Gobain; JOANNIS, doct. ès-sciences; JOLY, maître de conf. à la Sorbonne
JOULIE, pharmacien en chef de l'hospice Dubois; JUNGFLEISCH, professeur à l'École de pharmacie
KOLB, administrateur de la Société des manufactures des produits chimiques du Nord
LEMOINE, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; LODIN, ing. des Mines; MALLARD, prof. à l'École des mines
MARGOTTET, prof. à la fac. des sc. de Dijon; MARGUERITTE, président du conseil d'administ. de la Cie paris. du gaz
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; MATHEY, directeur des houillères de Blanzy
MEUNIER (Stanislas), aide naturaliste au Muséum; MOISSAN, agrégé à l'École de pharmacie
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique; NIVOIT, professeur à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; OGIER, directeur du laboratoire de toxicologie à la préfecture de police
PABST, chimiste principal du labor. municipal; PARMENTIER, profes. à la faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de prod. chim. du Midi; PERSOZ, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; PRUNIER, prof. à l'École de pharmacie; RIBAN, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne
SABATIER, professeur à la Faculté des sciences de Toulouse; SARRAU, professeur à l'École polytechnique
SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de médecine de Nancy; SCHLŒSING, prof. au Conserv. des arts et métiers
SOREL, anc. ing. des manufactures de l'État; TERREIL, aide naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille; URBAIN, répét. à l'École centrale des arts et manufactures
VERNEUIL, prof. de chimie; VIEILLE, ingén. des poudres et salpêtres; VILLIERS, agrégé à l'École de pharmacie
VINCENT, professeur à l'École centrale; VIOLLE, professeur à la Faculté des sciences de Lyee
et WELDON, membre de la Société royale de Londres, etc., etc.

TOME III. — MÉTAUX

9e CAHIER

Fer et Chrome

Par MM. JOANNIS et MOISSAN

PARIS
Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES
49, Quai des Augustins, 49

1884

LE FER

ET SES COMPOSÉS

PAR

M. JOANNIS

Docteur ès sciences



GÉNÉRALITÉS

Le fer forme avec le manganèse, le chrome, le nickel et le cobalt une des familles les plus naturelles qui existent parmi les métaux. Au point de vue physique leurs propriétés sont semblables; ils ont une densité comprise entre 6 et 8; ils sont tres réfractaires et doués d'une ténacité extraordinaire. Au point de vue chimique les analogies sont aussi très grandes entre ces divers métaux; mais si l'on veut les rapprocher d'un autre groupe voisin la difficulté commence. Prenons par exemple les composés oxygénés du fer et des métaux analogues; tous ces métaux forment avec l'oxygène des protoxydes tous isomorphes de la magnésie et de l'oxyde de zinc, ce qui les rapproche de ces métaux, l'isomorphisme étant un des liens les plus naturels pour grouper les corps. Les métaux de la famille du fer forment aussi des sesquioxydes; ceux de nickel et de cobalt sont peu connus parce qu'ils sont peu stables, mais les sesquioxydes de fer, de manganèse et de chrome sont bien connus; ils sont isomorphes de l'alumine. Entre ces deux séries d'oxydes, protoxydes et sesquioxydes, viennent se placer les oxydes salins, considérés comme les combinaisons d'un protoxyde et d'un sesquioxyde. Ces oxydes sont une caractéristique de la famille du fer; on connaît les oxydes salins de fer, de manganèse et de chrome; ceux de nickel et de cobalt n'ont pas été obtenus; cette remarque est un des faits qui tendent à faire diviser en deux sous-classes les métaux de la famille du fer; nous en verrons d'autres.

Si l'on continue à passer en revue les divers oxydes de ces métaux on trouve, pour les bioxydes, qu'un seul métal, le manganèse, en fournit un, analogue au bioxyde d'étain.

Les trioxydes sont connus pour trois métaux : le fer, le manganèse et le chrome, ce sont les acides ferrique, manganique et chromique ; ces deux derniers sont les plus stables et leurs sels sont isomorphes des sulfates correspondants ; ce fait est très curieux ; il rapproche le fer, le manganèse et le chrome d'un métalloïde, le soufre.

On connaît enfin des oxydes plus oxygénés que les précédents ; ce sont les acides perchromique et permanganique. Le premier acide est très instable, le second l'est moins et les sels qu'il forme avec les bases sont isomorphes des perchlorates. Les métaux sont encore ici rapprochés d'un groupe de métalloïdes, du groupe du chlore.

En résumé, les quatre métaux se groupent autour du fer pour former une famille assez naturelle. Parmi les cinq métaux, trois sont très voisins et s'écartent un peu des deux autres, qui ont entre eux des propriétés si semblables que leur séparation est toujours difficile. L'ensemble de ces métaux se rapproche de divers autres très différents selon que l'on considère un degré d'oxydation plus ou moins avancé. Ces faits qui ne sont d'ailleurs pas particuliers au fer montrent les difficultés que l'on rencontre dans la classification des métaux. Tel métal, à l'état de protoxyde, doit se ranger près de tel autre, tandis qu'à un autre état d'oxydation il s'en écarte beaucoup et se rapproche d'un autre très différent du premier. C'est ainsi que nous voyons le protoxyde de manganèse MnO isomorphe de la magnésie, le sesquioxyde de Mn^2O^3 isomorphe de l'alumine, le bioxyde MnO^2 analogue au bioxyde d'étain, l'acide manganique MnO^3 analogue à l'acide sulfurique, l'acide permanganique Mn^2O^7 analogue à l'acide perchlorique.

Le manganèse dans ces différents composés se rapproche du magnésium, de l'aluminium, de l'étain, du soufre et du chlore, c'est-à-dire de corps absolument dissemblables.

HISTORIQUE

Les plus anciennes traces de la découverte du fer se trouvent dans la Genèse. Suivant ce livre les hommes auraient appris de Tubalcaïn l'art de forger le fer et l'airain ; son père vivait 3 130 ans avant Jésus-Christ. Job nous apprend que le fer était extrait d'un minerai arénacé, probablement semblable à celui qu'on exploite aujourd'hui à Samakof, en Romélie. L'art de travailler ce métal était arrivé, dans ces temps reculés, à un tel degré de perfection, que Hog, roi de Bassan, se servait d'un lit de fer.

La connaissance du fer est des plus anciennes chez les Chinois : leurs premiers chefs avaient trouvé des mines de fer dans le territoire de Leang-Tcheou. Comme le Céleste Empire avait commencé à se peupler par l'ouest de Séking, il est probable que c'est de ce côté que vinrent les premières notions métallurgiques.

S'il faut en croire la chronologie de Larcher, le fer n'aurait été découvert que 1 537 ans avant Jésus-Christ ; plus de 250 ans avant la guerre de Troie. Déjà, dès le temps d'Homère, il était l'objet de travaux métallurgiques très avancés et très variés. En lui donnant les épithètes de brillant et de blanc par opposition à celle de noir qui semble désigner chez lui le fer brut, tel qu'il sort de la forge, le poète

semble indiquer qu'on le polissait. Dans l'*Odyssée*, on trouve une comparaison entre le bruit que fait la branche enflammée enfoncée dans l'œil de Polyphème et celui qui est produit lorsque le forgeron trempe une scie ou une hache dans l'eau froide, pour lui donner de la dureté, opération, ajoute-t-il, qui fait toute la force du fer. D'où il faut conclure que dès lors la trempe était connue (1).

ÉTAT NATUREL. — Le fer est un des métaux les plus répandus à la surface de la terre. Sa présence dans d'autres planètes est aussi probable, et la présence du fer, en proportions considérables, souvent jusqu'à 90 pour 100, dans les pierres météoriques est une preuve de la grande dissémination de cet élément.

Les principaux minerais de fer sont : les oxydes de fer tantôt anhydres, tantôt hydratés (fer oligiste, oxyde magnétique, hématite rouge, hématite brune); le carbonate de protoxyde de fer ou spath ferreux, les pyrites de fer composées de bisulfure de fer presque toujours associé à des combinaisons du même ordre : arsenio-sulfures. Quelquefois on trouve même des amas de pierres météoriques assez considérables pour pouvoir être exploités. A côté de ces minerais, qui sont souvent en grandes masses, on rencontre d'autres combinaisons de natures très variées : phosphates, sulfates, chlorures, silicates, titanates, tantalates, niobiates, tungstates, arséniates, etc.

FER PUR

Les principales impuretés que l'on trouve dans le fer le plus pur du commerce sont le carbone et le silicium. Les principaux procédés indiqués pour obtenir du fer pur sont les suivants : on a recommandé de chauffer de l'oxyde de fer pur dans un courant d'hydrogène. Cette préparation, suivant la température à laquelle on l'opère, donne du fer pyrophorique ou du fer plus compact et non enflammable à l'air; on obtient aussi parfois du protoxyde [Moissan] ou un oxyde inférieur [Dusart] dans cette expérience; nous reviendrons plus loin sur ce sujet. Magnus a indiqué que l'on obtenait du fer pur et pyrophorique en décomposant par la chaleur de l'oxalate ferreux; d'après M. Moissan, on n'obtient ainsi que du protoxyde de fer et non du fer métallique. De l'oxalate ferreux fut chauffé à 500 degrés, puis la poudre obtenue fut mise à refroidir dans un courant d'acide carbonique; cela fait, on prit du pyrophore, on le mit sous une couche d'eau et on versa un peu d'acide sulfurique; on avait mis au-dessus de la poudre une éprouvette pleine d'eau pour recueillir les gaz dégagés; on devait d'après Magnus obtenir de l'hydrogène. On n'obtint en réalité que peu de gaz (un demi-centimètre cube pour $0^{gr},589$ de pyrophore) et ce gaz était composé d'acide carbonique et d'oxyde de carbone; il était combustible [Moissan] (2).

On a indiqué aussi pour la préparation du fer pur de prendre du fil de clavecin qui est le fer le plus pur du commerce et de le traiter par de l'oxyde de fer pur dont l'oxygène agit pour oxyder le carbone, le silicium et le phosphore qui se trouvent dans le fer. Comme fondant on emploie du verre pulvérisé; ce verre doit être exempt de plomb et de manganèse; l'opération se fait dans un creuset en terre

(1) Landrin. *Traité de la fonte et du fer*, p. 1.
(2) Moissan. *Ann. chim. phys.* (5), XXI, 202.

réfractaire, à la plus haute température possible ; on trouve à la fin de l'opération au fond du creuset un culot fondu qui est blanc d'argent ; c'est du fer à peu près pur.

Voici un autre procédé basé sur l'emploi de la fonte [Troost] (1).

La fonte placée dans un creuset de chaux vive est fondue par la combustion d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène. A ce moment on augmente la proportion d'oxygène de manière à brûler le carbone, le silicium et le soufre. Le laitier ainsi formé, est absorbé peu à peu par la matière du creuset. Puis le gaz se porte sur le fer lui-même en produisant une température suffisante pour fondre le culot de fer restant. On obtient ainsi du fer d'une grande pureté.

Le fer que l'on obtient par électrolyse peut aussi être employé comme fer pur ; mais on doit d'abord le chauffer pour le débarrasser des différents gaz qu'il contient (Voir plus loin *Fer électrolytique*).

Voici un procédé un peu différent indiqué par MM. Matthiesen et S. Prus Szczepanowski : il consiste à partir du sulfate de protoxyde de fer pur ; ce sel est mélangé avec du sulfate de soude et fortement calciné ; la masse est ensuite lavée, elle laisse comme résidu de l'oxyde de fer pur ; c'est cet oxyde qu'ils réduisent dans un creuset de platine par un courant d'hydrogène ; pour avoir ensuite le fer réuni en culot, on verse le fer réduit dans un creuset de chaux vive que l'on chauffe au moyen du chalumeau à oxygène et hydrogène.

M. Peligot conseille de prendre pour point de départ le protochlorure de fer qu'il est aisé d'avoir pur. Ce protochlorure est ensuite réduit par l'hydrogène et le fer qui se dépose est cristallisé en cubes.

Pour obtenir du fer pur par voie humide, Capitaine réduit le protochlorure de fer aussi neutre que possible par du zinc pur ; la réaction a lieu facilement, surtout à la température de l'ébullition [*Comptes rendus*, IX, 757].

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Le poids spécifique du fer varie un peu avec le mode de sa préparation. Le fer fondu a pour densité 7,8439. La présence du carbone dans le fer diminue sa densité. Le fer ordinaire du commerce a pour densité, en moyenne, 7,788.

Son point de fusion, difficile à déterminer d'une façon même approchée, est généralement indiqué vers 1500 [Pouillet 1550, Daniel 1587]. Son éclat est métallique, sa couleur d'un gris bleuâtre. Il possède une odeur particulière, surtout lorsqu'on le frotte ; sa saveur est métallique, c'est un des métaux les plus tenaces. Un fil de fer de 2 millimètres de diamètre ne se rompt que pour un poids de 249 659 kilogrammes.

Le fer change de propriétés avec le travail qu'on lui a fait subir. Le fer fondu est bien malléable, mais par le martelage il devient cassant. Cependant en le réchauffant, en le *recuisant*, on le rend de nouveau malléable. Le fer fondu en lingots et cassé présente une structure grenue.

Le fer chauffé au rouge, bien au-dessous de son point de fusion possède la propriété de se souder à lui-même.

Les efforts mécaniques tels que torsions et chocs changent les propriétés du fer

(1) Troost. *Bull. Soc. Encourag.*, 1867, 548.

en rendant sa texture cristalline. Divers morceaux d'une barre d'excellent fer de Syrie ont été soumis à des torsions combinées à des chocs. La torsion ne dépassait pas la limite de l'élasticité parfaite; et les chocs provenaient de légers coups de marteaux. Chaque torsion etait accompagnée d'un choc : après

32 000 chocs, aucune altération ;

129 000 légère altération;

988 005 altération profonde;

3 880 000 l'aspect n'est plus celui du fer mais bien celui de la fonte blanche; l'aspect était lamelleux et certains cristaux atteignaient 3 millimètres de diamètre. Kohn (1) est allé jusqu'à 128 304 000 torsions.

Si l'on représente par 1 000 le coefficient de conductibilité de l'argent pour la chaleur et pour l'électricité, les coefficients analogues relatifs au fer sont :

119 pour la conductibilité calorifique;

14,44 pour la conductibilité électrique.

Sa chaleur spécifique est 0,1138. Son coefficient de dilatation est 0,001187. [D'après Hermann Kopp, il serait de 0,0037.] Le fer cristalise dans le système cubique; le plus souvent en cubes ou en octaèdres (2).

MAGNÉTISME DU FER. — L'une des propriétés physiques les plus remarquables du fer est son magnétisme. Certains composés de fer, principalement l'oxyde Fe^3O^4 appelé oxyde magnétique, possèdent la propriété de se diriger d'une façon fixe dans l'espace, et celle de communiquer au fer la même propriété d'une façon plus ou moins durable.

Le fer pur s'aimante par influence dans le voisinage d'un aimant; mais cette propriété ne persiste pas quand on éloigne l'aimant : on dit que le fer pur n'a pas de force coercitive; l'état physique du fer pur a d'ailleurs peu d'influence; que ce métal vienne d'être fondu ou bien que par une série de chocs on lui ait donné une texture cristalline, il n'a pas de force coercitive sensible. La pureté du fer est au contraire une des causes qui ont le plus d'influence. La présence d'une petite quantité de carbone dans le fer permet à celui-ci de garder le magnétisme qu'on lui communique.

D'après M. Cailletet (3), il ne suffit pas seulement que le fer soit pur pour qu'il soit sans force coercitive. Le fer dont la force coercitive est la plus faible est celui qui a une texture cristalline; M. Cailletet conseille pour obtenir un fer éminemment propre à la fabrication des électro-aimants de maintenir des feuilles de tôle à une haute température pendant un certain temps.

La présence de l'hydrogène dans le fer lui communique une force coercitive considérable; aussi le fer électrolytique qui en contient toujours des quantités assez notables ne peut-il être employé à la construction des électro-aimants.

Les divers alliages que forment le fer avec les métaux sont magnétiques et possèdent tous une force coercitive leur permettant de s'aimanter d'une façon persistante.

Le fer chauffé dans un courant d'ammoniaque peut aussi garder une aimantation puissante.

(1) Kohn. *Rép. chim. appl.*, I, 55.
(2) Wohler. *Pogg.*, 26, 182.
(3) *Comptes rendus*, XLVIII, 1113.

POROSITÉ DU FER. — Le fer présente d'une façon remarquable la propriété d'absorber les gaz. Ce fait est même la cause des soufflures que l'on remarque dans ce métal lorsqu'il a été mal aggloméré. Dans ce cas, lorsqu'on chauffe le métal pour le forger, s'il existe de petites cavités à l'intérieur du métal, les gaz du foyer passent par porosité au travers du fer, se dégagent dans la cavité, et la pression est assez forte pour gonfler le métal et y produire une *soufflure*. Cette porosité du fer et de la fonte montre le danger qu'il y a dans l'emploi des poêles de fonte qui laissent passer au travers de leurs parois une portion des gaz du foyer, notamment de l'oxyde de carbone. La porosité du fer a été mise en évidence d'une façon très évidente par des expériences de M. Cailletet.

Une première expérience destinée à montrer la porosité du fer à chaud consiste à prendre un tube de fer, à l'aplatir au laminoir et à souder ses deux extrémités. Ceci fait, on porte ce tube ainsi fermé et ne contenant qu'une cavité extrêmement petite dans un foyer; quand on le retire, on trouve le fer gonflé de nouveau; si on le perce, une fois refroidi, d'un coup de poinçon, on le trouve plein d'un gaz contenant une notable proportion d'oxyde de carbone. M. Cailletet a aussi modifié cette expérience en soudant au tube aplati un tube en cuivre capillaire communiquant avec un manomètre; il observa ainsi que la pression du gaz qui se dégageait dans l'espace vide après avoir traversé le fer était supérieure à une atmosphère.

L'expérience suivante est encore plus frappante : M. Cailletet prend deux lames de tôle de 1 mètre environ de long sur 0m,20 de large; il les applique l'une sur l'autre et afin qu'elles se touchent mieux, il les passe ensemble au laminoir, cela fait il soude ensemble les bords des deux lames de tôle et il obtient entre elles deux un espace libre d'un volume extrêmement petit. En outre, à l'une des lames est soudé un tube de cuivre très fin qui se rend sous une éprouvette dans une cuve à eau; c'est en quelque sorte le même dispositif que précédemment, mais ici les surfaces en expérience sont augmentées pour rendre le phénomène plus sensible; les deux lames sont ensuite enroulées en hélice pour tenir moins de place et

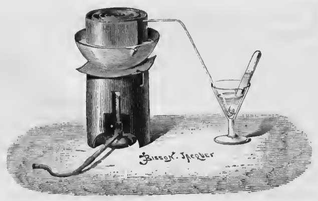


Fig. 1.

pour qu'on puisse les mettre dans une capsule contenant de l'eau acidulée légèrement chauffée (vers 60 degrés). Au contact de l'eau acidulée, le fer décompose l'eau

et l'hydrogène mis en liberté se dégage ; mais il se dégage non seulement au contact du fer et de l'acide, mais aussi à l'intérieur des deux lames ; l'hydrogène a ainsi traversé une lame de tôle à la température de 60 degrés. On le recueille dans la petite éprouvette et on peut l'enflammer, on obtient ainsi à peu près 1 centimètre cube de gaz par minute.

Fer réduit par l'hydrogène. — La réduction du sesquioxyde de fer par l'hydrogène présente certains phénomènes sur lesquels on ne s'était pas assez appesanti

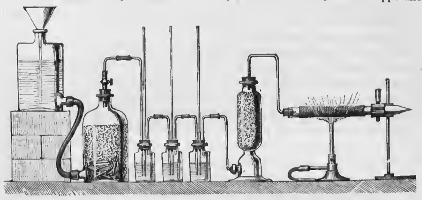


Fig. 2.

tout d'abord. On sait que lorsqu'on traite du sesquioxyde de fer par un courant d'hydrogène on obtient souvent ce que l'on appelle du fer pyrophorique, c'est-à-dire une poudre s'enflammant spontanément à l'air, à la température ordinaire ; seulement cette poudre n'est pas du fer mais un oxyde de fer, lorsqu'on opère sans précautions spéciales. Voici, en résumé, les expériences de M. Moissan à ce sujet.

On avait indiqué [Magnus] (1) que lorsqu'on calcinait de l'oxalate de fer en vase clos on obtenait une poudre très divisée pyrophorique. M. Moissan en reprenant cette étude a obtenu ainsi une poudre pyrophorique, qui traitée par l'acide sulfurique étendu a dégagé un gaz combustible (0^{cc},5 pour 0^{gr},589) qui n'était composé que d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, sans hydrogène. La proportion de carbone mise en liberté (0^{gr},003 pour 2 grammes de pyrophore) est trop faible pour qu'on puisse lui attribuer la propriété pyrophorique de la matière. L'analyse de ce produit a conduit pour sa composition à la formule FeO (Fe trouvé 77,70, calculé 77,78).

Ainsi ce premier procédé indiqué comme donnant du fer pyrophorique donne en réalité du protoxyde pyrophorique.

Dans la réduction du sesquioxyde de fer par l'hydrogène ou l'oxyde de carbone, on obtient divers états intermédiaires avant d'obtenir l'état final, le fer métallique. M. Moissan a étudié ces phénomènes et il a trouvé que vers 228 degrés (étain fondant), après une demi-heure, il n'y a pas réduction de l'oxyde ; à 264 degrés (bismuth fondant), il n'y a pas réduction ; la réduction ne commence qu'un peu au-dessus de 330 degrés (plomb fondant). L'oxyde maintenu pendant une demi-heure à cette température a donné une poudre répondant à la composition de l'oxyde magnétique (Fe

(1) Magnus. *Ann. chim. phys.* (2), XXX, 103.

72,5 au lieu de 72,4). De même à la température de 350 degrés (mercure bouillant), on a obtenu de l'oxyde magnétique; il en a été de même à la température de 440 degrés (ébullition du soufre). L'oxyde de carbone pur (exempt d'acide carbonique) donne aux mêmes températures les mêmes résultats. On a du reste vérifié que l'on avait bien de l'oxyde magnétique et non un mélange de fer et de sesquioxyde de même composition centésimale), en s'assurant que la poudre obtenue ne décolorait pas l'eau iodée comme le fait le fer libre.

Si on élève davantage la température, vers 500 degrés, il se produit un nouveau dégagement de vapeur d'eau et la poudre qui reste dans l'appareil, et qui est parfois pyrophorique, est du protoxyde de fer.

On obtient le même résultat avec l'oxyde de carbone pur, et dans ce cas la poudre est plus facilement pyrophorique. Ce pyrophore ne dégage pas d'hydrogène quand on le dissout dans les acides. La poudre pyrophorique obtenue à 500 degrés, par la réduction du sesquioxyde de fer par l'hydrogène, correspond sensiblement au protoxyde de fer et elle ne dégage, quand on la traite par les acides, qu'une faible quantité d'hydrogène provenant d'un peu de fer métallique produit simultanément; ainsi dans une expérience on obtient avec 1gr,625 de pyrophore 45 centimètres cubes d'hydrogène au lieu de 658 centimètres cubes. Vers 600 degrés, on obtient rapidement ainsi du fer métallique, mais il n'est pas pyrophorique. On peut cependant obtenir du fer métallique pyrophorique, mais les précautions qu'il est nécessaire de prendre [Moissan] montrent suffisamment que la poudre pyrophorique que l'on obtient d'ordinaire par la réduction du sesquioxyde de fer n'est que du protoxyde. Pour avoir le fer lui-même à l'état pyrophorique, on doit le préparer à une température ne dépassant pas 440 degrés. Il suffit pour cela de chauffer le sesquioxyde de fer dans un courant d'hydrogène à 440 degrés pendant quatre jours et quatre nuits. Après ce temps les tubes desséchants placés à la suite de l'appareil montrent qu'il n'y a plus de vapeur d'eau dégagée; leur poids reste constant; obtenu de cette façon, le fer est pyrophorique.

On a obtenu du fer pyrophorique en décomposant, à une température voisine de 350 degrés, l'amalgame de fer [Joule] (1).

Magnus (2) a indiqué que le fer pulvérisé qui n'est pas pyrophorique et qui brûle peu facilement à l'air s'enflamme au contraire très bien lorsqu'on le suspend à un aimant.

Fer électrolytique (3). — Le fer obtenu par électrolyse présente certaines variations, selon la combinaison de fer dont on l'a retiré. En général, sa densité est plus faible que celle du fer doux. Elle varie entre 7,474 et 7,689, tandis que celle du fer doux fondu est de 7,84; sa dureté est plus grande (5,5) quand il provient de l'électrolyse du sulfate ferreux en liqueur maintenue neutre; quand on l'obtient avec du chlorure ferreux mélangé de chlorure d'ammonium, il peut rayer le verre. Il est plus dur que le fer ordinaire; il se martèle à froid, mais il casse par une action mécanique prolongée. Il se dissout dans les acides sans résidu et est complètement pur. Il se distingue cependant du fer pur par sa force coerci-

(1) Joule. *Journ. of Chem. Soc.*, I, 378.
(2) Magnus. *Dengl. Polyt. J.*, CLI, p. 397.
(3) *Fer électrolytique*. De Feuquières. *Bull. Soc. Encourag.*, 1868, p. 278. — Lenz. *J. prak. chem* CVIII, 438. — Percy. *Metallurgy*, II, 2.

tive qui est considérable et qu'il doit à la présence de l'hydrogène qu'il renferme. Outre ce gaz qui forme la plus grande partie de la masse gazeuse renfermée dans le fer, il en existe d'autres dont il est plus ou moins facile d'expliquer la présence. Voici une analyse des gaz recueillis dans un échantillon de fer galvanique [Lenz.

Hydrogène.	45
Acide carbonique.	12
Oxyde de carbone.	15
Azote.	15
Eau.	5

Le fer que l'on obtient par l'électrolyse d'un mélange de chlorure de fer et d'ammonium abandonne de nombreuses bulles de gaz lorsqu'on le met sous l'eau. A l'air, il perd aussi une partie de son hydrogène ; mais il ne le perd complètement que dans le vide. Le volume de l'hydrogène dégagé est alors environ 250 fois celui du fer ; cette proportion conduit à la formule $Fe^{13}H$, si on considère cette inclusion de gaz comme une combinaison. On serait tenté de rapprocher ce fait d'un fait analogue observé avec le palladium qui absorbe un volume considérable d'hydrogène quand on se sert de ce métal au pôle négatif pour décomposer l'eau ; mais en réalité, il n'en est pas de même, et si l'on prend comme électrode négative du fer électrolytique privé de son hydrogène par une exposition dans le vide, il ne reprend plus d'hydrogène.

Le fer électrolytique décompose assez facilement l'eau, mais on ne voit pas se dégager d'hydrogène au début, parce qu'il est en partie absorbé par le fer.

Fer passif (1). — L'action de l'acide azotique sur le fer est une action toute spéciale, différente des actions qu'exercent en général les acides sur le fer : le fer plongé dans de l'acide azotique concentré n'est pas attaqué ; si l'on vient ensuite à le mettre dans un acide azotique plus étendu et capable d'attaquer le fer, il ne se dissout pas : on dit qu'il a été rendu passif par l'acide azotique concentré. On a donné plusieurs explications de ce phénomène. Les différents auteurs qui se sont occupés de la question ne sont pas d'accord sur la cause qui préserve le métal de l'action de l'acide azotique étendu ; les uns attribuent cette préservation à une couche d'oxyde, les autres à une couche gazeuse ; d'autres enfin à un état électrique particulier du fer.

Ramann [*Deutsch. chem. Gesells*, 1881, p. 1430] a confirmé l'ancienne opinion de Mousson, qui attribuait à un dépôt solide (oxyde ferroso-ferrique) la passivité du fer.

Varenne a au contraire expliqué tous les phénomenes par la présence d'une gaîne gazeuse enveloppant le fer. C'est principalement à son mémoire que nous avons emprunté les détails qui suivent. (*Ann. Chim. Phys.* (5), XIX, 251, et XX, 240).

On a étudié, dans ce phénomène, l'influence de l'état du fer, de la concentration de l'acide azotique rendant passif, de la température ; on a aussi déterminé le

(1) Varenne. *Ann. Chim. Phys.* (5), XIX, 251, et XX, 240.

temps qu'exigeait le fer pour devenir passif dans l'acide concentré et le temps pendant lequel il conservait ses propriétés passives ; on a cherché quels étaient les corps ou les actions mécaniques qui faisaient cesser la passivité et les causes qui la faisaient naître.

PRODUCTION DU FER PASSIF. — Le fer est rendu passif quand on le plonge dans de l'acide de composition AzO^5,HO, comme nous l'avons vu ; le phénomène est pour ainsi dire instantané ; on ne voit pas de bulles gazeuses se dégager. Au contraire, en immergeant dans de l'acide azotique marquant 42 degrés Baumé un morceau de fer ordinaire, on constate un dégagement tumultueux de gaz bioxyde d'azote : la surface du métal est obscurcie par les bulles de gaz ; mais au bout d'un intervalle de temps variant entre 3 et 20 secondes, la surface du métal devient tout à coup brillante et le dégagement s'arrête. Ce phénomène ne saurait être mieux comparé qu'à celui de l'éclair qui se présente dans la coupellation de l'argent. La passivité est alors déterminée, car, si l'on porte, avec certaines précautions, le métal qui a subi cette action préalable dans de l'acide notablement étendu, il n'y a plus aucune attaque. La même expérience peut être répétée avec de l'acide azotique marquant moins de 42 degrés B, mais M. Varenne a observé que l'on ne peut aller au-dessous de la concentration de 35 degrés B. Lorsque l'on a atteint cette limite, on peut constater que les phénomènes se modifient de la façon suivante : le dégagement de gaz se produit pendant quelque temps ; il est bientôt suivi de la cessation brusque de toute action chimique, cette cessation étant caractérisée, comme précédemment, par l'éclairement subit de la surface métallique, mais ce dernier état n'est pas stable ; l'attaque recommence bientôt sur un point du métal, se propage sur toute sa surface, puis s'arrête de nouveau avec le même caractère, et ainsi de suite. On a en quelque sorte ici une passivité intermittente.

L'expérience suivante de M. Varenne est remarquable et semble confirmer l'explication de la passivité par la présence d'une couche de gaz. Voici cette expérience. Une tige de fer de plusieurs centimètres de long est plongée partiellement ($0^m,01$ par exemple), soit dans l'acide monohydraté, soit dans un acide moins concentré, mais marquant plus de 35 degrés B. On la transporte ensuite avec précaution et sans l'agiter dans de l'acide étendu contenu dans une éprouvette à pied, en ayant soin d'immerger entièrement tout d'abord la partie qui avait été plongée dans l'acide concentré ; on enfonce ensuite très lentement et d'une façon progressive la tige dans le liquide ; il n'y a pas alors d'action chimique apparente. Il s'en produit une cependant sur les parties du métal au fur et à mesure de leur immersion, car on peut constater, par une observation attentive, le dégagement de petites bulles gazeuses qui se fixent sur le métal, et ce dégagement n'a lieu que pendant un laps de temps presque inappréciable ; la tige est passive, et cette propriété a pu lui être communiquée par l'immersion d'une fraction très petite de sa longueur totale dans un acide concentré. C'est ainsi qu'une tige de fer de 22 centimètres qui avait été immergée seulement de 3 centimètres dans l'acide concentré a pu être plongée complètement dans de l'acide étendu, sans entrer en dissolution dans celui-ci, qui agissait au contraire énergiquement sur elle avant que l'une de ses extrémités ait été mise en contact avec l'acide concentré. Cet état de passivité n'a qu'une stabilité très faible. Il suffit, en général, d'imprimer à

la tige un léger mouvement pour que l'attaque commence avec énergie. Cependant il y a des degrés divers dans cette stabilité : elle est d'autant moins grande, 1° que l'acide dans lequel on pratique la deuxième immersion est plus étendu ; 2° que la surface du métal est plus rugueuse ; 3° que le diamètre de la tige est plus grand.

Ces expériences s'expliquent en admettant la présence d'une couche gazeuse autour du fer ; le fer étant plongé dans de l'acide concentré, l'action chimique développe des bulles gazeuses ; celles-ci se dissolvent d'abord plus ou moins facilement dans l'eau d'addition que contient l'acide qui détermine la passivité, mais cette solubilité étant restreinte, les bulles qui se produisent ensuite viennent adhérer au métal en constituant une gaîne dont la cohésion, résultant d'actions capillaires d'un ordre particulier, peut être détruite par suite du mouvement imprimé au métal dans l'intérieur du liquide. Si l'acide est dans un état de concentration inférieur à la concentration limite, le phénomène, au lieu d'être continu, subira des intermittences en raison de la lenteur de dissolution des bulles de gaz par l'eau d'addition ; on verra donc s'établir et disparaître successivement la passivité. Enfin, dans l'expérience où une seule partie a été rendue passive, la gaîne gazeuse se dispose d'abord sur la partie immergée dans l'acide concentré ; mais une fois formée sur le métal, elle y adhère, d'après ce qui précède, par suite d'actions capillaires, et exerce ensuite une attraction sur les bulles gazeuses qui prennent primitivement naissance dans l'acide étendu quand on y a transporté la tige métallique. L'enveloppe se constitue ainsi de proche en proche, et la passivité, déterminée d'abord sur une longueur de 1 centimètre, peut ainsi, par influences successives, se propager sur la tige entière ; dans ce cas, comme dans le précédent, une action mécanique, même très faible, suffira pour la détruire.

Il n'y a pas que l'acide azotique concentré qui rende le fer passif ; l'azotate d'argent ammoniacal, l'azotate d'ammoniaque, les azotates de fer, rendent le fer passif.

D'après de Regnon [*Comptes rendus*, L. XXIX, p. 299], lorsqu'on décompose par la pile un acide azotique, trop étendu pour rendre le fer passif, avec des électrodes en fer, le métal du pôle positif est rendu passif ; si l'on change ensuite le sens du courant, la passivité cesse et le métal s'attaque rapidement. Cet auteur attribue la passivité à une force voltaïque portant l'oxygène à la surface du corps et le polarisant.

Causes qui font cesser la passivité du fer. — Cette propriété curieuse du fer cesse, comme on doit le penser, d'après l'explication d'une enveloppe de gaz, quand on met ce corps dans le vide. Du fer rendu passif est plongé dans l'acide ordinaire et soumis à un choc contre les parois du vase qui le renferme, l'énergie nécessaire du choc étant d'autant moindre que l'acide est plus étendu : la dissolution s'effectue instantanément. On peut arriver au même résultat soit en frottant le métal avec une baguette de verre, soit en projetant sur le métal immergé un jet d'eau, soit en lui imprimant un mouvement rapide de gyration.

Les vibrations d'amplitudes, même extrêmement faibles, suffisent pour faire cesser la passivité.

Du fer rendu passif est immergé complètement dans l'acide étendu, puis enlevé

avec précaution de façon à être complètement recouvert du liquide acide et suspendu dans l'air : au bout de quelques instants, presque immédiatement dans un courant d'air un peu vif, l'attaque commence et se continue avec énergie ; elle est précédée de l'apparition brusque de bulles gazeuses venant crever à la surface.

Du fer rendu passif est plongé dans l'acide azotique étendu ; on fait arriver au voisinage du fragment métallique quelques bulles d'air : la réaction commence, s'établissant d'autant plus vite que la surface du métal est plus rugueuse.

Dans les mêmes conditions, le métal étant suspendu dans le liquide, on dépose au fond du vase quelques parcelles d'un carbonate, de la craie, par exemple : l'acide carbonique se dégageant, l'attaque du métal a lieu.

Du fer rendu passif étant plongé dans de l'acide étendu, s'attaque rapidement si l'on vient à placer au voisinage, tout en évitant le contact, une lame d'un métal attaquable par l'acide, ce métal fût-il électro-positif par rapport au fer, tel que le zinc. On avait observé que le contact de la partie du fer immergée avec un fil de cuivre suffit pour déterminer la réaction de l'acide sur le fer. Le contact a-t-il lieu au contraire sur la partie extérieure au liquide, rien de pareil ne se produit. Ne doit-on pas attribuer au dégagement gazeux qui se manifeste dans les premières conditions la cessation de la passivité ?

Influence de l'état du fer. — Suivant les opérations mécaniques qu'a subies ce métal, suivant la constitution physique, la concentration de l'acide capable de développer la passivité est essentiellement variable. La passivité s'établit d'autant plus facilement que les molécules sont plus rapprochées, ce que l'on peut exprimer en disant que la concentration minima de l'acide capable de déterminer la passivité est en raison inverse de la condensation moléculaire du métal.

Les clous du commerce, par exemple, sont immédiatement attaqués par l'acide ordinaire, additionné même d'une certaine quantité d'acide monohydraté. Au contraire, des échantillons de fer doux fortement comprimé par le laminage sont à peine attaqués dans l'acide ordinaire, et deviennent passifs si l'on a préalablement introduit dans ce dernier quelques gouttes d'acide fumant.

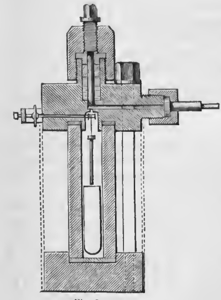
Influence de la température. — La température a une certaine influence sur la concentration de l'acide nécessaire pour produire la passivité. Ainsi l'acide azotique de densité 1,38 rend le fer passif en peu d'instants à 31 degrés; mais il l'attaque à 32 degrés. De l'acide incolore de densité 1,42 rend encore le fer passif jusqu'à 55 degrés, mais plus à 56 degrés. Dans l'acide fumant et rouge de même densité 1,42, la passivité se développe jusqu'à 82 degrés, mais non plus à 83 degrés [Ordway. Sill. *Ann. J.* (2), XL, 316].

Durée de la passivité du fer. — Cet état particulier du fer dure plus ou moins suivant la concentration de l'acide étendu dans lequel on a placé le fer passif en évitant, toute agitation. Voici un tableau donné par M. L. Varenne qui indique la durée de la passivité d'un morceau de fer doux placé dans de l'acide azotique de différentes concentrations.

DILUTIONS.	DURÉE DE LA PASSIVITÉ.
34° B	11 jours
32 B	5 —
30 B	32 heures
28 B	26 —
25 B	24 —
20 B	11 —

Si, de plus, le fer passif étant plongé dans un de ces acides étendus on place le tout sous une cloche et que l'on fasse le vide, la durée de la passivité est beaucoup plus faible. Voici à ce sujet quelques nombres :

LUTIONS.	DURÉE DE LA PASSIVITÉ.
34° B	18 heures
32 B	16 —
30 B	13 —
28 B	10 —
25 B	9 —
20 B	7 —


Fig. 3.

M. L. Varenne a enfin cherché à compléter synthétiquement ses expériences et les explications qu'il en avait données en essayant de créer autour d'un morceau de fer doux une atmosphère artificielle de bioxyde d'azote analogue à celle qu'il pensait exister autour du fer passif. Il comprima pour cela du bioxyde d'azote à 25 atmosphères, et il laissa dans ce gaz ainsi comprimé un morceau de fer doux pendant une journée, puis il observa qu'en immergeant le fer dans de l'acide de dilution supérieure à 32°B, on n'observait pas d'attaque immédiate en ayant soin d'éviter tout mouvement latéral ou toute secousse. Voici le dessin de l'appareil dont il se servait.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Action de l'oxygène. — A la température ordinaire l'oxygène sec n'a pas d'action sur le fer. Lorsque le fer se trouve en présence d'air humide, il s'oxyde. D'après les expériences de Calvert, l'oxydation du fer serait due à l'acide carbonique de l'air et non à l'oxygène et à la vapeur d'eau. L'action est très lente au début; si elle s'accélère ensuite, cela tient à des actions secondaires, formation d'ammoniaque et existence d'un couple voltaïque entre le fer et l'oxyde formé.

A une température plus élevée, le fer brûle ; au rouge, le fer s'oxyde dans l'air en formant de l'oxyde ferroso-ferrique Fe^3O^4 sans donner d'étincelles ; au rouge blanc, il brûle dans l'air avec des étincelles, mais la combustion s'arrêté bientôt à moins que la surface ne soit continuellement débarassée de l'oxyde formé comme cela arrive quand on forge du fer au rouge blanc ; au contraire, dans l'oxygène, la combustion se continue, non parce que la chaleur dégagée est plus grande, mais parce que la température est plus élevée à cause de l'absence de l'azote. Le flacon où l'on fait l'expérience est incrusté de petites masses d'oxyde magnétique ; il se trouve aussi recouvert d'une poussière très fine de cet oxyde, qui provient de l'oxydation du fer volatilisé.

Le fer brûle dans la vapeur de soufre d'une façon analogue; il se combine aussi directement avec les métalloïdes de la famille du chlore. Il ne se combine pas directement à l'azote bien qu'il forme avec lui des combinaisons ; le phosphore et l'arsenic l'attaquent à une certaine température. Il en est de même du carbone, du bore et du silicium. Les combinaisons du carbone et du fer sont d'une importance extrême, et bien qu'elles s'obtiennent non par le charbon lui-même mais par l'intermédiaire d'un gaz carboné, elles peuvent s'effectuer directement et cette expérience est d'autant plus curieuse que c'est le seul exemple de la combinaison de deux corps solides; on la réalise en chauffant un diamant sur un morceau de fer pur.

Le fer ne s'unit pas à l'hydrogène directement; il forme des alliages avec la plupart des métaux.

Action de l'eau. — Lorsqu'on expose des morceaux de fer dans de l'eau exempte d'air et d'acide carbonique, le fer n'est pas attaqué à la température ordinaire, à moins toutefois qu'il ne se trouve en présence de corps plus électro-négatifs que lui, comme le sesquioxyde de fer par exemple.

En présence de l'air, lorsque l'on met par exemple des morceaux de fer sous une couche d'eau, le fer s'oxyde aux dépens de l'oxygène dissous et il se forme un hydrate de sesquioxyde ; cette oxydation est toujours accompagnée de la formation d'une petite quantité d'ammoniaque qui s'unit au sesquioxyde formé. Si la couche d'eau est plus profonde de façon à ce que l'oxygène n'arrive que lentement au fer, il se forme un hydrate d'oxyde salin, noir, provenant de l'action du fer et du sesquioxyde sur l'eau. Les alcalis préservent le fer de la rouille; on ne peut attribuer cette action à ce fait, que l'acide carbonique de l'air est ainsi absorbé et ne peut agir, car le fer s'oxyde sous l'eau en présence d'air débarrassé d'acide carbo-

nique. On a expliqué cette action préservatrice par la solubilité de l'oxygène qui est moindre dans les solutions alcalines que dans l'eau. Cette explication qui pourrait être suffisante pour les solutions assez concentrées de potasse et de soude n'est pas bonne puisque l'eau de chaux qui dissout sensiblement la même quantité d'oxygène que l'eau pure préserve le fer de l'oxydation. Cette oxydation du fer dans l'eau dépend aussi de l'état du fer, de sa pureté. Ainsi la présence d'une petite quantité de soufre dans le fer facilite son oxydation, celle du phosphore paraît la retarder.

Quand un morceau de fer a été à moitié immergé dans uue solution faiblement alcaliue il ne s'oxyde plus à l'air pendaut des mois.

L'eau est décomposée par le fer à des températures peu élevées ; cette décomposition est limitée par la réduction de l'oxyde produit par l'hydrogène mis en liberté, réaction inverse de la première.

M. H. Sainte-Claire Deville qui a étudié ce phénomene, employait un appareil composé d'une cornue contenant de l'eau et communiquant avec un tube en porcelaine vernie contenant des fils de fer que l'on chauffait à différentes températures ; l'autre extrémité de ce tube communiquait avec un manomètre. On pouvait avec cet appareil mesurer la tension totale à l'intérieur ; connaissant la tension de la vapeur d'eau par la température du bain-marie où se trouvait la cornue, on calculait par une simple différence la tension de l'hydrogène sec.

Dans une première série d'expériences, M. Deville opéra avec une tension constante de la vapeur d'eau. Le tableau suivant résume ces expériences :

TEMPÉRATURE DU FER.	TENSION de la vapeur d'eau.	TENSION de H humide.
150	4,6	indéterminé
200	4,6	100,5
265	4,6	68,8
360	4,6	45,0
440	4,6	30,4
860	4,6	17,4
1040	4,6	13,8
1600	4,6	9,7

Ce tableau montre que la tension de l'hydrogène diminue avec la température.

D'autres expériences furent faites pour étudier l'influence de la tension de la vapeur d'eau ; elles sont résumées dans le tableau suivant :

TEMPÉRATURE DU FER.	TENSION de la vapeur d'eau.	TENSION de H humide.	TENSION de H sec.	TEMPÉRATURE de l'eau.
degrés	millim.	millim.	millim.	degrés
200	9,7	115,0	105,3	10,8
360	9,5	85,8	76,3	10,6
440	10,1	68,0	57,9	11,5
860	13,0	36,9	23,9	15,4
1040	12,7	31,8	19,1	15,0
1060	16,3	28,0	11,7	19,0

Ce tableau rapproché du précédent montre que pour une même température la tension de l'hydrogène se augmente avec la tension de la vapeur d'eau, surtout pour les températures peu élevées.

Nous avons déjà vu (*Fer pyrophorique*) que la réduction du sesquioxyde de fer se faisait par degrés successifs : oxyde salin, protoxyde, fer.

M. Debray [*Comptes rendus*, XLV, 1018] a étudié quels étaient les mélanges d'hydrogene et de vapeur d'eau qui donnaient du protoxyde, et quels étaient ceux qui donnaient du fer métallique. Il a trouvé que les mélanges H + HO, 2H + HO, 3H + HO réduisaient le sesquioxyde en protoxyde à la température du rouge ; le mélange 4H + HO et les mélanges plus riches en hydrogène ramènent l'oxyde à l'état de fer métallique.

Pour obtenir des mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau dans le rapport désiré, M. Debray faisait passer de l'hydrogène dans de l'eau maintenue à une température constante, choisie d'après les tables de Regnault de façon que la tension correspondante fut de 1/2, 1/3, 1/4, 1/5, etc., d'atmosphère.

Eau oxygénée (1). — Du fer pur plongé dans l'eau oxygénée se recouvre de bulles de gaz qui bientôt se détachent en entraînant de petits flocons qui sont de l'hydrate ferrique.

Action des acides. — La plupart des acides inorganiques décomposent l'eau en présence du fer et forment les sels ferreux correspondants. L'acide azotique outre cette action générale, qu'il exerce dans certaines conditions de dilution, a une action spécifique quand il est concentré ; nous l'avons étudiée plus haut (Voir *Fer passif*). L'acide acétique cristallisable rend aussi le fer passif. L'action sur le fer de l'acide azotique assez étendu pour ne pas le rendre passif est un peu différente de l'action des autres acides, en ce sens qu'il se forme simultanément des produits accessoires ; les acides de densité comprise entre 1,034 et 1,100 environ donnent toujours de l'azotate d'ammoniaque provenant de la réaction de l'hydrogène mis en liberté sur l'acide azotique. L'acide de densité 1,034 ne dégage pas de gaz et il se forme de l'azotate de protoxyde de fer et de l'azotate d'ammoniaque ; avec un acide plus concentré (1,073) on obtient un mélange d'azotate de protoxyde et de peroxyde de fer et en même temps des quantités assez notables d'ammoniaque. L'acide de densité 1,115 ne produit que de l'azotate de peroxyde sans formation d'ammoniaque. L'acide carbonique décompose l'eau à la longue en présence du fer en donnant du carbonate ferreux et de l'hydrogène ; la légère solubilité du carbonate ferreux dans l'eau contenant de l'acide carbonique facilite un peu l'attaque du fer.

Action de l'ammoniaque. — Quand on fait passer un courant de gaz ammoniac sur du fer chauffé au rouge, le gaz ammoniac est décomposé et le fer est devenu cassant. Certains auteurs admettent que le fer n'a subi aucune action durable et que s'il s'est formé une combinaison, elle a disparu. D'après Stahlschmidt [*Pogg.* CXXV, 37] on obtient dans cette expérience le composé $AzFe^4$.

Wagner a examiné l'action de diverses dissolutions salines sur des barres de fer

(1) Weltzien, *Bull. Soc. chim.*, V, 262.

en présence ou non de l'acide carbonique, à différentes températures. Ses expériences ont montré que le fer dans l'eau pure aérée s'oxyde; cette oxydation est plus rapide en présence de l'acide carbonique; la présence des sels suivants l'augmente aussi : chlorures de magnésium, d'ammonium, de sodium, de potassium, de baryum, de calcium; ces sels sont rangés par ordre d'efficacité, les premiers accélérant davantage la formation de la rouille. Les corps gras retardent au contraire son apparition. La présence des alcalis garantit entièrement le fer de l'oxydation.

Le fer chauffé à 200 degrés en tube scellé avec une dissolution d'acide sulfureux donne du sulfite, de l'hyposulfite ferreux et des cristaux jaunes de bisulfure.

USAGES. — Les usages du fer sont innombrables; de jour en jour ses applications s'étendent; son emploi dans la construction des navires, des édifices et dans toutes les branches de l'industrie en consomme des quantités énormes.

Pour certaines applications, l'oxydation facile du fer est un inconvénient, et l'on a cherché divers moyens de se prémunir contre cette destruction lente du fer.

Pour préserver le fer de l'oxydation, on emploie plusieurs procédés qui consistent à le recouvrir de différentes substances; ce sont tantôt des couleurs, tantôt un autre métal.

Les métaux employés pour préserver le fer sont surtout l'étain, le zinc et le plomb. La première condition à remplir pour cette opération est de rendre absolument propre la surface de la tôle à recouvrir; on y parvient de différentes façons, selon le métal que l'on emploie. Pour le fer étamé, on traite d'abord les lames de tôle par de l'acide chlorhydrique faible, puis au moment de les plonger dans le bain d'étain, par du sel ammoniac en vapeur. Le bain d'étain généralement employé se compose de 35 kilogrammes d'étain en saumons, et de 35 kilogrammes d'étain en grains, plus pur que le précédent et de 1 kilogramme de cuivre. Le métal fondu est recouvert d'une couche de suif pour le préserver de l'oxydation. Les feuillets de tôle séjournent dans ce bain pendant environ une heure et demi, afin d'obtenir un étamage qui ne soit pas seulement superficiel.

Le fer emporte à sa sortie du bain d'étain environ 130 ou 140 grammes d'étain par mètre carré.

M. Budi a indiqué le moyen d'étamer la fonte; celle-ci s'étame mal par le procédé décrit pour la tôle; il y a peu d'adhérence. L'alliage que l'on doit employer se compose de :

Étain	89
Nickel	6
Fer	5
	100

Pour recouvrir le fer de plomb, on décape la tôle au moyen d'un mélange de chlorure de zinc et d'ammoniaque, et on le plonge dans un bain renfermant soit du plomb seul, soit un alliage de plomb et d'une petite quantité d'étain, ne dépassant pas 15 pour 100 de la quantité de plomb. Le bain ne peut être recouvert de suif parce que l'on emploie une température plus élevée; on le recouvre de chlorure de zinc et d'ammonium.

Fer galvanisé. — On nomme ainsi le fer recouvert d'une couche de zinc. La tôle est décapée par le chlorhydrate d'ammoniaque et plongée dans un bain de zinc, préservé de l'oxydation par une couche de chlohydrate d'ammoniaque. Le zinc dont on se sert doit être d'excellente qualité.

ÉQUIVALENT DU FER (1)

Les premières expériences de Berzélius avaient attribué à l'équivalent du fer le nombre 27,13; mais d'autres recherches entreprises sous ses yeux lui firent admettre le nombre 28. Elles étaient fondées sur l'oxydation du fer et sur la réduction de l'oxyde par l'hydrogène.

M. Dumas a repris cette détermination en dosant le chlore du perchlorure et du protochlorure à l'état de chlorure d'argent.

Il a trouvé par ces deux méthodes 28,1; la difficulté que l'on éprouve dans ces procédés consiste à éviter l'accès de l'humidité dont le perchlorure s'empare facilement; pour le protochlorure on ne peut guère l'obtenir absolument exempt de perchlorure.

En chauffant le protochlorure dans un courant d'acide chlorhydrique mêlé d'un peu d'hydrogène, M. Dumas obtint un protochlorure absolument incolore, mais il contenait un peu de fer métallique; en en tenant compte, il obtint 27,99 pour équivalent du fer.

DONNÉES THERMIQUES (2)

Le fer se combine avec les principaux métalloïdes avec des dégagements de chaleur inférieurs à ceux du manganèse et du zinc, mais supérieurs à ceux du nikel, du cobalt, du plomb et du mercure.

Voici le tableau représentant les chaleurs de formation d'un certain nombre de composés du fer.

CORPS.	ÉQUIVALENT.	ÉTAT SOLIDE.	ÉTAT DISSOUS.
		C	
$Fe + S = FeS$	44	+11, 9	
$Fe + O = FeO$ hydraté	36	+34, 5	
$Fe^2 + O^3 = Fe^2O^3$ hydraté	80	+95, 6	C
$Fe + Cl = FeCl$	63,5	+41, 0	+50 ,0
$Fe^2 + Cl^3 = Fe^2Cl^3$	161,5	+96, 0	+127.7

L'oxyde de fer se combine aux acides avec des chaleurs de neutralisation plus faibles que celles des métaux alcalins et alcalino-terreux et que celles du manganèse, mais plus fortes que celles du nikel, du zinc et des autres métaux.

Les sels de sesquioxyde de fer sont formés depuis l'acide et le sesquioxyde avec des dégagements de chaleur plus faibles que ceux de l'alumine et du chrome.

(1) *Ann. chim. phys.* (3), LV, 137.
(2) Berthelot. *Mécanique chimique.*

Dans le tableau suivant les acides sont pris à l'état étendu (l'équivalent = 8 litres pour l'acide sulfhydrique; l'équivalent = 15 litres pour l'acide carbonique et l'équivalent = 2 litres pour les autres).

BASES.	HCl	AzO^5HO	$C^4H^4O^4$	SO^3HO	HS	CO^2
	C	—	C	C	C	C
FeO	+ 10,7	C	+ 9,9	+ 12,5	+ 7,5	+ 7,0
$^1Fe^2O^3$	+ 5,9	+ 5,9	+ 4,5	+ 5,7	—	—

Voici en outre la chaleur de dissolution des principaux sels de fer (1 équivalent dans 200 H^2O^2).

			C
Chaleur de dissolution du protochlorure.		$FeCl$	+ 9,0
—	— hydraté.	$FeCl,2HO$	+ 4,3
—	— —	$FeCl,4HO$	+ 1,4
—	perchlorure.	Fe^2Cl^3	+ 31,7
—	— hydraté. .	$Fe^2Cl^3,5HO$	+ 21,0
—	— — . .	$Fe^2Cl^3 12HO$	+ 5,6
—	azotate.	$FeO,AzO^5,6HO$	— 5,0
—	sulfate.	$FeO,SO^3,7HO$	— 2,5
—	— double.	$FeO,SO^3,KO,SO^3,6HO$	— 5,35
—	— —	FeO,SO^3,AzH^4O,SO^3	— 4,9

ANALYSE SPECTRALE.

L'étincelle éclatant à la surface d'une solution de chlorure de fer donne les raies suivantes :

Longueurs d'onde : 537,0; 532,6 (très vive); 526,7 (très vive); 525,1 (très vive); 519,2; 516,8; 513,9; 495,9 (assez vive); 492,5 (assez vive); 489,1; 440,6 (vive); 438,5 (vive).

ALLIAGES

HYDRURE DE FER (1)

Il existe un hydrure de fer dont la composition n'est pas connue, mais dont l'existence paraît établie; il a été signalé par Wanklyn et Carius. Dupasquier pense avoir obtenu un hydrure gazeux mélangé à une très grande quantité d'hydrogène. Voici leurs expériences :

Lorsqu'on fait réagir l'iodure ferreux, sur le zinc ethyle, il se forme de zinc, du gaz ethylène et de l'hydrure de fer (2).

$$FeI + ZnC^4H^5 = ZnI + FeH + C^4H^4.$$

Pour se procurer l'iodure ferreux, on chauffe rapidement au rouge de la limaille

(1) Dupasquier. *C. R.*, XIV, 511; — Schlossberger et Fresenius. *Ann. pharm.*, LI, 413.
(2) Wanklyn et Carius. *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXX, 69.

de fer dans un creuset de porcelaine et on y projette de l'iode, d'abord en petite quantité et seulement pour empêcher l'oxydation du métal, puis en plus grande quantité dès que la température a atteint le rouge. Ce n'est qu'à cette température que la combinaison s'effectue, la masse fondue au rouge vif paraît renfermer un periodure. Du moins elle présente ce phénomène singulier de dégager des vapeurs d'iode dès qu'elle se refroidit au-dessous du rouge. Après le refroidissement, il reste une masse grise lamellaire qui est l'iodure ferreux pur.

Lorsqu'on ajoute du zinc ethyle étendu de son volume d'éther à de l'iodure ferreux placé dans un tube, sous une couche d'éther il se manifeste aussitôt un vif dégagement de gaz, et la température du mélange s'élève de quelques degrés. On peut modérer la réaction en plongeant le mélange dans la glace; cependant le dégagement de gaz est toujours abondant. Ce gaz renferme une proportion notable d'ethylène (de 65 à 90 pour 100) ce qui reste après l'absorption de l'ethylène par l'acide sulfurique fumant est un mélange d'ethyle, d'hydrure d'ethyle et d'hydrogène. La matière qui reste dans le tube après la réaction, présente les caractères suivants, après avoir été bien lavée avec de l'éther. C'est une poudre noire qui ressemble au fer métallique et qui dégage de l'hydrogène pur à une douce chaleur. Cette décomposition facile explique la présence de l'hydrogène dans le mélange gazeux dont il a été question plus haut. A l'abri de l'humidité ce corps peut se conserver sans altération. Mais lorsqu'on le traite par l'eau il se dégage immédiatement de l'hydrogène pur et il se forme en même temps de l'oxyde ferreux. L'acide chlorhydrique décompose l'hydrure de fer avec dégagement d'hydrogène provenant non seulement de l'acide, mais aussi de l'hydrure, et avec formation de chlorure ferreux.

La composition exacte de l'hydrure de fer n'a pas pu être déterminée.

D'après Dupasquier (1), quand on attaque du fer par l'acide chlorhydrique, l'hydrogène obtenu brûle avec une flamme jaune à la circonférence, verte au centre et qui donne des taches couleur de rouille par une disposition analogue à celle de Marsh. Ces taches persistent même après que le gaz a traversé le flacon contenant une dissolution de potasse et un tube plein d'amiante. Ces taches disparaissent au contraire quand l'hydrogène a traversé du bichlorure de mercure.

L'existence de ces taches que Dupasquier attribue à l'existence d'un hydrogène ferré est un inconvénient dans la recherche des taches d'arsenic dans l'appareil de Marsh quand on y emploie du fer pur au lieu du zinc pur; non seulement la présence de ces taches gêne par elle-même, mais aussi elle empêche d'après Dupasquier l'arseniure d'hydrogène de se former quand l'acide arsenieux est en petite quantité.

D'après Schlossberger et Fresenius (2), les taches que l'hydrogène dépose en brûlant sur une soucoupe de porcelaine ne contiennent pas trace de fer, elles se volatilisent assez facilement; elles sont insolubles dans l'acide chlorhydrique, solubles dans l'eau régale. Le gaz qui avait servi à former les taches avait traversé deux flacons laveurs contenant de l'eau distillée puis un tube de $1^m,20$ rempli de coton mouillé et de coton sec. Le même gaz ayant barbotté dans du bichlorure de mer-

(1) Dupasquier. *Comptes rendus*, XIV, 511.
(2) *Ann. pharm.*, LI, 413.

cure, il se forma un précité blanc jaunâtre qui contenait du mercure, du chlore, du phosphore et du soufre, mais pas une trace de fer.

ALUMINIUM ET FER

On a obtenu divers alliages en fondant ensemble différentes proportions de ces deux métaux; l'un au moins de ces alliages, celui qui répond à la formule Al^2Fe paraît bien défini.

$AlFe^4$ — On a obtenu un alliage correspondant à cette composition en chauffant au rouge blanc du fer avec du chlorure d'aluminium (5 équivalents de fer pour 1 de chlorure). On ajoute en outre au mélange 1 équivalent de chaux. Après que ce mélange a été chauffé au rouge blanc, on trouve un culot métallique qui renferme environ 12 pour 100 d'aluminium et 88 pour 100 de fer. (Proportions théoriques pour

$AlFe^4$: Al 10,94 et Fe 89,06,

[Croce, Calvert et Johnson, *Ann. chim. phys.*, 3e série, t. XLV, p. 454]. La chaux ajoutée par les auteurs était mise dans le but d'enlever son chlore au chlorure d'aluminium. L'alliage qu'ils obtenaient ainsi était très dur et se rouillait à l'air humide; on pouvait d'ailleurs le souder à lui-même comme le fer ordinaire. Les mêmes auteurs firent d'autres essais en ajoutant au mélange précédent du charbon en poudre fine. Ils obtinrent un culot qui présenta à l'analyse des résultats un peu différents, mais ils admirent que c'était le même alliage mélangé d'un excès de fer; en outre, dans la masse fondue de chlorure de calcium, ils trouvèrent de petits grains ronds disséminés, d'une couleur blanc d'argent et très durs; leur propriété la plus curieuse consistait en ce que cet alliage ne se rouillait pas à l'air humide ni même en présence des vapeurs d'acide hypoazotique. On trouva pour ces grains la composition suivante, très voisine de la formule Al^2Fe^3 :

	Trouvé.	Calculé.
Al.	24,55	25,00
Fe.	75,45	75,00
	100,00	100,00

Lorsqu'on traite ce composé par l'acide sulfurique, l'alliage est décomposé, il se forme du nitrate de fer, mais l'aluminium reste à l'état métallique.

ANTIMOINE ET FER

Cet alliage est connu sous le nom d'alliage de Réaumur; sa propriété la plus remarquable est sa grande dureté (il fait feu au briquet). On l'obtient à haute température par l'action du fer sur l'antimoine fondu; la réaction se fait dans un creuset brasqué et l'on a soin de recouvrir le mélange de charbon. Les proportions indiquées varient; l'alliage de Réaumur se compose de 70 pour 100 d'antimoine

et de 30 pour 100 de fer. D'ailleurs, si l'on augmente la quantité de fer on peut avoir une dureté encore plus grande.

BARYUM ET FER

On a obtenu les alliages de ces métaux par l'action d'une haute température, soit sur le mélange des deux métaux, soit sur celui de baryte, de fer et de charbon.

Lampadius chauffe au blanc 4 parties de baryte, 4 parties de fer et 1 partie de charbon en poudre.

Clarke chauffe au rouge blanc un mélange de 2 parties de baryum pour 1 partie de fer.

Ces alliages sont très facilement oxydables.

BISMUTH ET FER

On obtient par fusion d'après Henkel des alliages de bismuth et de fer, attirables à l'aimant même quand ils ne renferment que le quart de leur poids de fer. D'après Marx [Schw., LVIII, 471] on ne peut obtenir ces alliages.

CHROME ET FER (1)

D'après Kern (2), on peut obtenir un alliage de ces deux métaux ne renfermant que 2,30 pour 100 de chrome. On obtient un alliage plus riche en chrome lorsqu'on réduit le fer chromé par le charbon ; l'alliage se rapproche de la composition $FeCr^3$, il contient 74 pour 100 de chrome et 25 pour 100 de fer environ. L'alliage ainsi obtenu possède la dureté du diamant; il est cristallin, plus blanc que le fer, moins fusible, moins magnétique et moins facilement attaquable que lui par les acides.

COBALT ET FER

Cet alliage est très dur et très difficile à casser.

CUIVRE ET FER

Les alliages de cuivre et de fer s'obtiennent difficilement. Cependant on peut ajouter peu à peu à 100 grammes de cuivre en fusion depuis 1 gramme jusqu'à

(1) Berthier. *Ann. chim. phys.*, XVII, 55.
(2) Kern. *Chem. News.*, XXXII, 136.

100 grammes et même plus de fer. Parmi ces alliages, celui qui contient 2 parties de cuivre pour 1 de fer est le plus tenace, mais la dureté augmente avec la proportion de fer. Les alliages de cuivre et de fer sont gris, moins fusibles que le cuivre et magnétiques même lorsqu'ils ne contiennent que 1/10e de fer.

FER ET ÉTAIN

On connaît divers alliages de ces deux métaux. Quand on ajoute du fer à de l'étain fondu et chauffé au rouge, on obtient deux composés qui répondent sensiblement l'un à la formule $FeSn^{10}$ et l'autre à Fe^4Sn. Le premier est plus dur que l'étain; il est magnétique; le second est aussi magnétique, très dur, peu malléable, peu fusible.

Kern (1) a obtenu un alliage ayant pour composition, fer 79 pour 100, étain 19,50, plomb 1,50.

Rammelsberg (2) a trouvé dans les produits résultant du traitement des minerais d'étain de Schlakenwalde un alliage cristallisé d'étain et de fer ayant pour formule $FeSn^5$ ou $FeSn^6$.

On a obtenu un alliage répondant à la formule Fe^3Sn dans la distillation, dans des vases de fer de l'amalgame qui sert dans l'étamage des glaces. Cet alliage flotte en partie sur le bain de métal, et est en partie déposée au fond de l'appareil. Pour le débarrasser de l'excès d'étain dont il est imprégné, on peut le traiter par l'acide chlorhydrique bouillant qui dissout l'étain sans l'attaquer. L'acide azotique oxyde aussi l'étain sans décomposer l'alliage. Cet alliage se présente sous forme d'aiguilles de densité 8,732 ne fondant qu'au rouge blanc; réduit en poudre et introduit dans la flamme d'une bougie, il brûle avec étincelles et il se forme une fumée blanche d'oxyde d'étain.

On a aussi obtenu un alliage possédant la composition $FeSn^2$ comme résidu de la préparation du chlorure d'étain fait avec un étain de Banca qui contenait du fer. Ce résidu inattaquable aux acides chlorhydrique et azotique, se dissout dans l'eau régale ; il ne fond qu'au rouge blanc ; il a une texture cristalline. La densité à 7,44; il se dissout facilement dans l'eau régale (3).

Pour le fer-blanc voir *Fer, usages*.

GLUCINIUM ET FER

Cet alliage s'obtient en chauffant au rouge blanc un mélange de glucine, de fer et de potassium. On l'a obtenu aussi en faisant passer un courant électrique provenant d'une pile de 1 000 éléments à travers de la glucine humide, dans une atmosphère d'hydrogène en prenant comme électrode deux lames de fer.

(1) *Chem. News.*, XXXII, 265.
(2) Rammelsberg. *Pogg.*, CXX, 54.
(3) Nollner. *Ann. chim. pharm.*, CXV, 233.

FER ET MAGNÉSIUM

Berzelius indique que l'on obtient un alliage de magnésium et de fer lorsqu'on porte à une haute température du fer et de la magnésie. Clarke conseille d'humecter auparavant la magnésie d'huile pour rendre la réduction plus facile. L'alliage fond au chalumeau oxyhydrique; il fournit un alliage brillant, d'un éclat métallique.

FER ET MANGANÈSE

On peut obtenir divers alliages de fer et de manganèse par la fusion de ces deux métaux. L'alliage est plus blanc et plus brillant que ces métaux; lorsqu'il contient plus de 22 pour 100 de manganèse, l'alliage cesse d'être magnétique. Ces alliages jouent un rôle important dans la fabrication des aciers.

FER ET MERCURE

Le mercure et le fer ne s'unissent pas directement. Les amalgames de fer s'obtiennent soit en partant d'amalgames de métaux alcalins, soit par voie électrolytique. Dans l'action des amalgames alcalins, la présence de l'eau est indispensable : l'hydrogène naissant favorise l'amalgamation comme l'a montré M. Cailletet. D'après Ramann (1), on obtient un amalgame qui a pour composition Hg^3Fe^2 en traitant du fer par de l'amalgame de sodium en présence d'une petite quantité d'eau; on exprime ensuite le mercure en excès.

Lorsqu'on met une lame de fer dans de l'amalgame de sodium recouvert d'une couche d'eau acidulée, on obtient un amalgame de fer. C'est un procédé en quelque sorte intermédiaire entre les procédés des amalgames et ceux d'électrolyse; on peut aussi dans cette préparation, remplacer l'amalgame alcalin par de l'amalgame de zinc.

L'amalgame de zinc traité par un mélange de chlorure de fer et le fer métallique donne un amalgame très dur, inaltérable à l'air et non magnétique [Aikin].

Schœnbein indique la préparation d'un amalgame par l'action du protochlorure de fer sur un amalgame de sodium contenant 1 pour 100 de sodium. D'après Bœttger (2), si l'on traite du fer pyrophorique (2 parties) par de l'eau (2 parties) et du bichlorure de mercure (2 parties) additionné d'un peu de mercure, on obtient un amalgame très magnétique.

C'est surtout Joule qui s'est occupé, de la préparation des amalgames par l'électrolyse de divers sels de fer lorsque l'on prend comme électrode négative un bain

(1) Ramann. *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1871, 1434.
(2) Boettger. *J. f. prakt. Chem.*, LXX, 436.

de mercure. Il a obtenu de cette façon divers amalgames. Le tableau suivant résume leurs formules et leurs propriétés.

COMPOSITION. mercure.	fer.	FORMULES approchées.	PROPRIÉTÉS.
100	0,143	$FeHg^{200}$	Liquide.
	1,39	$FeHg^{20}$	Liquide.
	2,97	$FeHg^{10}$	A moitié liquide.
	11,8	Fe^2Hg^5	Mou.
	18,3	Fe^2Hg^3	Solide; blanc grisâtre.
	47,5	Fe^8Hg^5	Solide; éclat métallique.
	127,6	Fe^9Hg^2	Solide.
	14,74	$FeHg^2$	Obtenu avec l'amalgame à moitié liquide en exprimant le mercure avec la pression de la main.
	79	Fe^3Hg	Obtenu en soumettant le même amalgame à une pression plus forte.
	103,2	Fe^4Hg	Même remarque.

FER ET MOLYBDÈNE

Les alliages de fer et de molybdène sont magnétiques, durs, d'un gris bleuâtre; ils sont à grain fin. On les obtient en fondant directement ensemble les deux métaux au chalumeau à oxygène et hydrogène. On rencontre un certain nombre de ces alliages contenant divers autres métaux, du cuivre entre autres, dans certains hauts fourneaux servant à traiter les minerais de cuivre.

FER ET NICKEL

Il existe des alliages de fer et de nickel faciles à reproduire, et qui se présentent, en outre, dans la nature, dans les météorites.

Lampadius indique un alliage de 3 parties de nickel et de 2 parties de fer qui est gris, très malléable et dont le magnétisme est les 7/11 de celui du fer.

En fondant 1 partie du nickel et 10 parties de fer, on obtient un alliage d'un blanc grisâtre tournant au jaune. Il est moins malléable que le précédent. Il se rouille moins facilement que le fer pur comme c'est la règle générale pour ces alliages; on a remarqué au contraire que le nickel uni à l'acier le rend plus altérable à l'air humide. La densité de cet alliage est 7,849.

Enfin on obtient, d'après Faraday et Hoddart, un alliage plus blanc que le fer, moins altérable à l'humidité, mais aussi malléable par l'union de 33 parties de fer et 1 de nickel. Son poids spécifique est 7,804.

FER ET OR

On se sert de divers alliages de fer et d'or; l'un, *or gris*, renferme de 1/5 à 1/6 de fer; sa nuance est jaune grisâtre. Lorsqu'on ajoute à de l'or en fusion un 1/11 de son poids de fer, on obtient un alliage jaune pâle dont la densité est 16,885. Ce nombre, rapproché du nombre théorique, indique que l'alliage s'est fait avec dilatation (115 environ du volume de l'alliage). Avec 1 partie de fer et 1 partie d'or, on obtient un alliage gris; avec 4 parties de fer et 1 d'or, on obtient un alliage qui est blanc d'argent.

Ces alliages possèdent la propriété de durcir par la trempe.

FER ET PLATINE

Quand on chauffe ensemble des poids égaux de platine et de fer avec un chalumeau à gaz oxyhydrique, la masse fond et les deux métaux se combinent avec un grand dégagement de chaleur. L'alliage ainsi formé est d'une grande dureté; il se laisse à peine entamer par la lime; il est malléable.

D'après Schœnbein, si l'on forme un alliage de 99 parties de fer et de 1 partie de platine, cet alliage n'est pas attaqué par l'acide azotique,

M. Boussingault (1) a obtenu un alliage pyrophorique de platine et de fer : on dissout poids égaux de platine et de fer dans l'eau régale, puis on évapore l'excès d'acide et on précipite par l'ammoniaque. Le précipité, lavé et séché, est placé dans un tube, chauffé vers le rouge sombre, dans lequel on fait passer un courant d'hydrogène; la masse est réduite et la poudre noire obtenue, alliage de platine et de fer, prend feu quand on le projette dans l'air. Si on amène la poudre pyrophorique ainsi produite dans de l'acide chlorhydrique en évitant tout contact avec l'air, il se dégage de l'hydrogène provenant de la dissolution d'une partie du fer dans l'acide; la présence de ce fer, peut-être à l'état libre, pourrait rendre la poudre pyrophorique. Le résidu de l'attaque par l'acide chlorhydrique contient 80,1 de platine pour 19,9 de fer; il prend feu encore à l'air, mais seulement lorsqu'on le chauffe, en donnant lieu à de brillantes étincelles. Cet alliage répond à peu près à la formule Pt^8Fe^7; il se dissout dans l'acide azotique bouillant.

FER ET PLOMB

Ces alliages ne s'obtiennent que difficilement. Quand on fond ces deux métaux ensemble, ils ne se mélangent pas, et l'on obtient deux couches distinctes, contenant en réalité chacune un peu de l'autre métal [Morveau]. D'après Sonnenschein (2), il se forme parfois des cristaux jaunes d'un alliage de plomb et de fer dans certains

(1) *J. pr. Chem.*, LXVII, 168.
(2) *Ann. chim. phys.*, (2), LIII, 441.

hauts fourneaux. C'étaient tantôt des cubes, tantôt de fines aiguilles jaunes avec des reflets bleus. Sa densité est considérable 10,56, et sa formule est Pb^2Fe. Biewend (1) a obtenu un alliage bien fondu en réduisant dans un creuset muni d'une brasque de charbon, une crasse métallique contenant du fer et du plomb; cet alliage était dur, brillant et magnétique; sa couleur rappelait le ton gris de l'acier. Il contenait 95,76 de fer et 3,24 de plomb; si l'on réduisait ces nombres en formule on arriverait à $Fe^{115}Pb$.

FER ET POTASSIUM

Les alliages de fer et de potassium s'obtiennent d'après le procédé de Gay-Lussac et Thénard en calcinant un mélange de bitartrate de potasse et de fils de fer.

Calvert et Johnson ont repris cette méthode, et ont trouvé ainsi deux alliages de fer et de potassium.

Ils ont chauffé d'abord au rouge blanc un mélange de 12 équivalents de fer et de 8 de bitartrate de potasse pour avoir un alliage équivalent au sesquioxyde, ils ton trouvé au lieu de cela, un culot de composition KFe^4.

Fer	74,60	74,17
K	25,40	25,83

Cet alliage pouvait être forgé et soudé; la particularité la plus remarquable était sa dureté. En outre, le fer était oxydé très rapidement malgré la présence d'un corps plus électropositif. Il est plus blanc et plus fusible que l'argent. Un autre essai a été fait en ajoutant au mélange précédent du charbon en poudre fine.

On a obtenu un culot de composition Fe^6K que les auteurs croient être le même que le précédent, souillé d'un excès de fer.

FER ET TANTALE

Cet alliage s'obtient en réduisant l'acide tantalique par du fer en limaille de ns un creuset de charbon fortement chauffé. On obtient de cette façon une masse fondue imparfaitement; elle est très dure, elle raye le verre; sa poussière est d'un brun foncé; l'acide chlorhydrique l'attaque lentement en dissolvant seulement le fer et laissant le tantale sous forme d'une poudre grise.

FER ET TITANE

On n'obtient que difficilement ces alliages, et le fer ne renferme qu'une faible quantité de titane. Cependant, d'après Vauquelin, on peut obtenir un alliage de ces deux métaux en les fondant ensemble directement.

(1) *J. pr. Chem.*, XXIII, 252.

Ces alliages paraissent se former en partie dans les hauts fourneaux et semblent favorables à la transformation des fontes en métal Bessemer; mais ainsi convertie le fer ne renferme que des traces de titane.

FER ET TUNGSTÈNE

Ces deux métaux s'unissent quand on les fond ensemble; on peut aussi traiter le wolfram (tungstate de fer) par du charbon dans un creuset brasqué. Ces alliages servent à donner un acier d'une qualité excellente quand on les ajoute en petites quantités à de l'acier ordinaire ou même à du fer.

FER ET ZINC

Lorsque l'on forme des alliages de ces deux métaux, on est arrêté par la volatilisation du zinc, de sorte que les alliages connus n'ont pas été obtenus par fusion; on a remarqué que dans la galvanisation du zinc, il se formait à la longue un dépôt qui était un alliage de fer et de zinc répondant à la formule $FeZn^{12}$ [Calvert et Johnson (1)]. Ce n'est pas parce que le bain se saturant peu à peu de fer laisse déposer une partie du fer dissous que cet alliage se forme, car le bain lui-même qui sert à la galvanisation ne contient que des traces de fer.

Cet alliage ne possède pas l'apparence lamelleuse du zinc; mais il a une texture cristalline; il est très dur et peu fusible.

Oudemans a eu occasion d'examiner une masse métallique qui s'était déposée à la longue dans un vase de fer dans lequel on opérait la fusion du zinc, analogue, par conséquent, comme origine à l'alliage de Calvert et Johnson. Cette masse avait une cassure brillante, plus blanche et plus lamelleuse que celle du zinc. Elle se dissolvait dans les acides avec dégagement d'hydrogène. Sa composition correspondait à la formule $FeZn^{18}$.

Quand on chauffe cet alliage, il perd du zinc, et sa composition devient $FeZn^6$; M. Fremy a trouvé qu'à la surface il se trouvait des cristaux d'un alliage plus riche en zinc $Fe Zn^9$.

Pour le fer galvanisé voir *Fer*, *usages*.

URANIUM ET FER

Quand on précipite un mélange d'un sel de fer et d'un sel d'urane par l'ammoniaque et qu'on réduit au rouge par l'hydrogène le mélange d'oxydes ainsi préparé, on obtient une masse (combinaison ou mélange) qui brûle vivement à l'air, même après son refroidissement [Arfvedson].

(1) *Ann. chim. phys.* (3), XLV, 462.

OXYDES DE FER

SOUS-OXYDE DE FER

Lorsqu'on chauffe du fer à la flamme du chalumeau oxyhydrique, il brûle en donnant un composé qui n'est pas de l'oxyde ferroso-ferrique, comme lorsque le fer brûle dans l'oxygène. C'est une masse noire fusible et un peu malléable, qui se dissout dans l'acide chlorhydrique en dégageant de l'hydrogène; cette masse d'une composition constante contient 6,79 pour 100 d'oxygène, ce qui correspond peu près à la formule Fe^4O (cette formule exige 7,14 pour 100 d'oxygène). Cette composition a été donnée par Marchand [*J. pr. Chem.*, XVIII, 184]. D'après Dusart *Répert. chim. appl.*, III, 357], il se formerait un sous-oxyde de fer Fe^2O quand on réduit le sesquioxyde de fer par l'hydrogène. Un composé répondant à peu près à cette formule existerait dans le tube où se fait la réaction quand celle-ci commence à se refroidir. M. Moissan, qui a étudié avec soin cette réduction dont nous parlerons un peu plus tard avec plus de détail, ne paraît pas avoir obtenu le composé analogue. Ses analyses le conduisent toujours pour les composés obtenus dans cette réaction aux formules du protoxyde ou de l'oxyde magnétique.

PROTOXYDE DE FER FeO

Le protoxydo de fer ne peut s'obtenir à l'état anhydre quo par la réduction par l'hydrogène du sesquioxyde de fer dans certaines conditions de température. Lorsqu'on précipite par une base un sel de protoxyde de fer parfaitement exempt de sesquioxyde, on obtient un hydrate de protoxyde de fer. Ce précipité se présente sous forme de flocons blancs qui s'altèrent facilement à l'air pendant qu'on les lave et qu'on les dessèche, si l'on ne prend pas les précautions nécessaires : on ne doit employer que de l'eau bouillie et empêcher l'accès de l'air dans les vases que l'on emploie. Une fois le précipité rassemblé au fond du vase, on enlève par un siphon le liquide qui surnage en ne laissant rentrer que de l'azote; on ajoute ensuite de l'eau bouillie à plusieurs reprises, et toujours avec les mêmes précautions pour laver le précipité. Il y a intérêt à conduire cette opération le plus rapidement possible parce que le protoxyde de fer décompose l'eau à la longue, en se transformant en oxyde salin. Après quelques lavages, on introduit le précipité humide dans une cornue avec de l'éther; cette cornue communique avec un tube vertical de 80 centimètres de long, qui plonge dans le mercure. Ceci fait, on bouche la tubulure et on chauffe légèrement la cornue : l'éther se réduit en vapeur et sort à travers le mercure en entraînant peu à peu l'air de la cornue. Lorsque tout l'air a été chassé, ce dont il est facile de s'assurer en recueillant ce qui passe à travers le mercure; on fait passer dans la cornue un courant d'hydrogène, et l'on peut ainsi dessécher le précipité obtenu. Il est important de prendre dans cette préparation de la potasse et non de l'ammoniaque,

parce que dans ce dernier cas, le précipité dégage de l'hydrogène et se transforme peu à peu en oxyde ferroso-ferrique contenant un peu d'ammoniaque [Schmidt. *Ann. pharm.*, XXXVI, 101].

On peut obtenir cet oxyde à l'état anhydre, par l'action de l'acide carbonique sur le fer pur au rouge

$$Fe + CO^2 = CO + FeO.$$

Cet oxyde est noir, cristallin et magnétique. Quand on le chauffe à l'air, il se transforme en oxyde salin Fe^3O^4 [Tissandier. *Comptes rendus*, LXXIV, 531].

M. Debray a obtenu du protoxyde de fer en faisant passer sur du sesquioxyde de fer chauffé au rouge un mélange à volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique.

Liebig a aussi obtenu ce composé, mais moins pur et mélangé de fer métallique en calcinant de l'oxalate ferreux.

L'hydrate de protoxyde de fer, une fois sec, est une masse pulvérulente d'un vert clair. Gmelin attribue la coloration verte à une très légère oxydation, Il n'est pas magnétique. Au contact de l'air, il s'oxyde rapidement en se transformant en oxyde salin avec un dégagement de chaleur qui porte parfois la masse au rouge. Lorsqu'on fait passer sur ce corps un courant d'acide carbonique, il s'échauffe et devient noir. Lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau l'hydrate de protoxyde de fer, il se forme, d'après Wohler et Liebig, de l'oxyde salin noir. Il réduit l'acide iodique, les sels de platine et de mercure. Il est un peu soluble dans l'eau, une partie se dissout dans 150 000 parties, d'après Bineau. Quand on laisse exposé à l'air du protoxyde de fer humide, il change rapidement de couleur ; d'abord vert (hydrate d'oxyde salin), il devient brun jaunâtre en se transformant en hydrate d'oxyde ferrique.

Modifications allotropiques (1). — Le protoxyde de fer, selon la température à laquelle on l'a obtenu, présente des propriétés différentes. Obtenu vers 600 degrés par la réduction ou la calcination de l'oxalate ferreux, c'est une poudre noire pyrophorique. Placée dans le protoxyde ou le bioxyde d'azote, cette poudre n'est pas pyrophorique à la température ordinaire, mais elle s'enflamme si l'on chauffe légèrement. Le protoxyde de fer pyrophorique décompose l'eau à 100 degrés. Les protoxydes de fer préparés à une température élevée, comme dans le procédé de M. Tissandier, ou le protoxyde de fer pyrophorique chauffé dans l'azote vers 1 000 degrés, jouissent de propriétés différentes ; ils ne sont plus pyrophoriques ; ils ne décomposent plus l'eau à 100 degrés ; ils ne se dissolvent plus dans l'acide acétique étendu. Lorsqu'on chauffe au rouge sombre dans l'acide carbonique le protoxyde de fer pyrophorique, on obtient la variété d'oxyde magnétique correspondant à celle des basses températures.

OXYDE FERROSO-FERRIQUE Fe^3O^4

La composition normale de cet oxyde est représentée par la formule Fe^3O^4 ; mais on a souvent décrit sous ce nom des corps d'une composition différente, intermé-

(1) Moissan. *Ann. chim. phys.* (5), XXI, 224.

diaire entre celles du protoxyde et du sesquioxyde ; tel est, par exemple, l'oxyde des battitures.

OXYDE $6FeO,Fe^2O^3$.

Lorsqu'on chauffe du fer au rouge dans l'air, il s'oxyde, et l'on peut détacher de la surface deux couches d'oxyde dont la composition n'est pas la même. La couche supérieure, d'un gris noirâtre, est poreuse, légère et magnétique ; elle répond à la composition $6FeO,Fe^2O^3$. La couche inférieure contient plus d'oxyde ferrique, mais sa composition est plus variable ; sa couleur tire plus sur le rouge et elle est plus magnétique que l'autre couche. Les auteurs ne sont pas d'accord sur la composition de ces oxydes. D'après Mosander, cela tiendrait aux deux couches dont nous venons de parler et que les uns auraient analysées ensemble, tandis que d'autres les auraient analysées séparément.

OXYDE FeO,Fe^2O^3.

L'oxyde magnétique proprement dit a pour composition FeO,Fe^2O^3 ; on le trouve dans les roches terrestres et dans les pierres météoriques. Il se forme d'ailleurs dans plusieurs circonstances. Dans la combustion du fer, en présence d'un excès d'oxygène, il se forme de l'oxyde Fe^3O^4. On obtient aussi ce composé sous forme d'une poudre noire, dense, en fondant du protochlorure de fer à basse température avec du carbonate de soude sec.

Quand on fait passer un courant lent de gaz acide chlorhydrique sur du protoxyde de fer, on obtient de l'acide ferroso-ferrique cristallisé en petits octaèdres, et mélangé de perchlorure de fer [Deville.]

Par l'action d'une chaleur blanche et prolongée pendant deux heures sur le colcothar, Sidot a obtenu de l'oxyde ferroso-ferrique Fe^3O^4 en cristaux octaédriques.

Quand on chauffe l'oxyde ferroso-ferrique avec du soufre, il se dégage de l'acide sulfureux et il se forme du protoxyde de fer. Quand on traite de l'oxyde ferroso-ferrique par de l'acide chlorhydrique étendu en quantité insuffisante, on obtient du protochlorure de fer et du sesquioxyde de fer.

Pour la réduction de l'oxyde ferroso-ferrique par l'hydrogène ou l'oxyde de carbone, voir *Sesquioxyde de fer*.

HYDRATES D'OXYDE FERROSO-FERRIQUE

On obtient un composé vert qui paraît être un hydrate d'oxyde ferroso-ferrique en exposant à l'air pendant un temps assez court (?) le précipité blanc d'oxyde ferreux dont nous avons parlé.

Hydrate noir. — On l'obtient de diverses façons. On peut dissoudre l'oxyde magnétique dans de l'acide chlorhydrique et traiter le sel ainsi produit par un

excès de potasse ou d'ammoniaque. On peut aussi faire une solution à équivalents égaux de sel ferreux et de sel ferrique et précipiter le mélange par une base.

Les précipités ainsi obtenus sont noirs, fortement magnétiques; ils contiennent des proportions d'eau assez variables (environ 7 pour 100) qu'ils peuvent perdre quand on les chauffe.

Cet oxyde peut former des sels particuliers avec divers acides. Lefort a étudié ces différents sels. Voici la préparation qu'il indique pour l'oxyde ferroso-ferrique (1) : Il prépare l'oxyde ferroso-ferrique en versant dans de la potasse ou de la soude bouillante en excès, une solution formée d'équivalents égaux de sulfates ferreux et ferrique. Le précipité ainsi obtenu a pour formule $2(FeO+Fe^2O^3)3HO$. Avec 6 équivalents de sulfate ferreux pour 1 de sulfate ferrique, on obtient la combinaison $6FeO+Fe^2O^3+4HO$ qui répond à la formule donnée par Mosander pour l'oxyde des battitures. Ces précipités ainsi obtenus à chaud sont peu altérables et peuvent être lavés à l'air sans s'oxyder. Le premier corps forme avec les acides des sels véritables ; le second se dédouble en présence des acides, en donnant un mélange des sels ferreux et ferriques ; est-ce une véritable combinaison ?

Les sels solubles du premier composé donnent avec les réactifs suivants divers précipités.

Avec la potasse	précipité	vert.
— carbonate de potasse	—	rouge clair.
— bicarbonate —	—	jaune rouge.
— sulfhydrate de soude	—	noir.
— arsénite —	—	jaune serin.
— arséniate —	—	blanc.
— phosphate —	—	blanc.
— succinate d'ammoniaque	—	rose pâle.
— benzoate —	—	couleur chair.
— tanin	—	noir.
— cyanure de potassium	—	bleu.
— — jaune	—	bleu.
— — rouge	—	bleu verdâtre.

Voici les formules de divers sels obtenus avec cet oxyde :

Chlorure	$FeCl,Fe^2Cl^3\ 15HO$.
Cyanure	$FeCy,Fe^2Cy^3\ 7HO$.
Carbonate	$(3FeO,3Fe^2O^3)2CO^2\ 10HO$.
Sulfate	$FeO\ Fe^2O^34SO^3\ 2HO$.
—	$FeO\ Fe^2O^34SO^3 + 2SO^3,Fe^2O^3,16HO$.
Iodate	$FeO\ Fe^2O^34IoO^5\ 7HO$.
Chromate	$FeO\ Fe^2O^34CrO^3\ 3HO$.
Arsenite	$2(FeO\ Fe^2O^3)4AsO^3\ 14HO$.
Arseniate	$(FeO\ Fe^2O^3)AsO^5\ 8HO$
Phosphite	$2(FeO\ Fe^2O^3)4PhO^3\ 15HO$.
Phosphate	$FeO\ Fe^2O^32PhO^5\ 10HO$.
Oxalate	$FeO\ Fe^2O^34C^2O^3\ 10HO$.
Acétate	$(FeO\ Fe^2O^3)4C^4H^3O^3\ 4HO$.

On a trouvé dans les hauts fourneaux divers oxydes ayant pour composition

(1) Lefort, *Comptes rendus*, XXXIV, 488.

Fe^3O^4, Fe^8O^9, $Fe^{11}O^{12}$. On a représenté la constitution de ces trois variétés par les formules suivantes :

Fe^3O^4

```
Fe <= O
   <  O  > Fe
|  <  O
Fe <= O
```

Fe^8O^9

```
   / O — Fe \
Fe — O — Fe  > O
|  \ O — Fe \
|  / O — Fe  > O
Fe — O — Fe \
   \ O — Fe  > O
```

$Fe^{11}O^{12}$

```
   / O — Fe — O \
Fe — O — Fe — O  > Fe
|  \ O — Fe — O \
|  / O — Fe — O  > Fe
Fe — O — Fe — O \
   \ O — Fe — O  > Fe
```

L'oxyde ferroso-ferrique absorbe complètement les azotates de plomb, d'argent de cuivre et de zinc de leurs solutions ; il en est de même pour les sulfates de cuivre, de protoxyde de fer et de zinc. L'alun ordinaire, l'alun de chrome et l'émétique sont décomposés par cet oxyde et il reste dans la liqueur du sulfate ou de tartrate de potasse ; on ne peut retirer les sels ainsi absorbés par un lavage à l'eau froide ou chaude.

Les sels des métaux alcalino-terreux sont absorbés lentement, Les sels de magnésie et les sels alcalins ne le sont pas ; il en est de même du bichlorure de mercure.

Une fois calciné, l'oxyde ferroso-ferrique absorbe moins facilement ces différents sels [Scholer. *N. Rep. pharm.*, XIX, 346].

Modifications allotropiques (1). — L'oxyde de fer magnétique Fe^3O^4 que l'on obtient par réduction du sesquioxyde vers 500 degrés a des propriétés particulières qui le différencient de l'oxyde magnétique obtenu à haute température. Cet oxyde peut, du reste, être obtenu de plusieurs façons.

1° En chauffant au rouge sombre soit du fer réduit par l'hydrogène, soit du sesquioxyde de fer dans une atmosphère d'hydrogène saturé de vapeur d'eau à 90 degrés ;

2° Par la calcination modérée du carbonate de protoxyde de fer ;

3° En chauffant au rouge sombre du carbonate de protoxyde de fer dans un courant d'acide carbonique ;

4° En maintenant du fer réduit dans un courant d'acide carbonique à la température de 440 degrés.

(1) Moissan. *Ann. chim. phys.* (5), XXI, 222.

L'oxyde magnétique obtenu par un de ces quatres procédés a un aspect, une composition et des propriétés identiques à celui obtenu par réduction; si on le chauffe à l'air, il se transforme en sesquioxyde de fer.

Voici maintenant les différences qui existent entre les deux oxydes magnétiques préparés vers 350 degrés ou vers 1 500 degrés.

Le premier a pour densité 4,86; il est très attaquable par l'acide azotique concentré, et, chauffé sur la lame de platine, il donne du sesquioxyde de fer. Chauffé au rouge blanc dans l'azote pur, il se transforme dans l'autre variété.

L'oxyde préparé vers 1 500 degrés a pour densité de 5 à 5,0; il est presque inattaquable par l'acide azotique concentré bouillant, et, chauffé sur la lame de platine, il ne se transforme pas en sesquioxyde; c'est l'oxyde stable aux hautes températures, c'est celui qui se rencontre dans les poussières abandonnées par les météorites dans l'atmosphère.

État naturel. (1) — L'oxyde ferroso-ferrique se trouve dans la nature et comme c'est le moins oxygéné des oxydes de fer naturel, les minéralogistes lui donnent le nom de fer oxydulé.

Le fer oxydulé se trouve en cristaux et en masse, celles-ci sont tantôt granuleuses, tantôt grenues. Dans le premier cas, les grains sont assez gros et se détachent souvent les uns des autres; ce sont des cristaux imparfaits et pou soudés ensemble. Dans le second, la cassure est à grains fins et brillante comme celle de l'acier. La couleur de cette substance est le gris de fer foncé, sa poussière est noire, son éclat est métallique, sa dureté est 5,5; le fer oxydulé raye la chaux fluatée, et il est rayé par le quartz. Sa pesanteur spécifique est de 5,094. Fortement magnétique, il possède en outre quelquefois la propriété d'attirer la limaille de fer. Infusible au chalumeau il y prend une couleur brune et n'agit plus alors sur l'aiguille aimantée.

Le fer oxydulé cristallise dans le système cubique, ses cristaux les plus habituels sont des octaèdres réguliers. On le trouve quelquefois en dodécaèdre rhomboïdal régulier. Voici les figures de diverses formes qu'il affecte (*fig.* 4, 5 et 6).

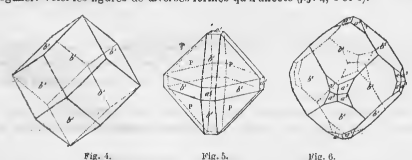


Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

Sesquioxyde de fer (Fe^2O^3). — En calcinant le métal ou l'oxyde ferroso-ferrique pendant longtemps au contact de l'air, on a obtenu du sesquioxyde; il est plus commode de calciner de l'hydrate de sesquioxyde préparé en précipitant un sel ferrique par de la potasse. Lorsqu'on calcine à une température assez

(1) Dufrénoy. *Minéralogie*, t. II, p. 560.

élevée le sulfate de protoxyde de fer, la masse rouge qui reste est du sesquioxyde de fer; c'est l'origine du colcothar du commerce; on peut aussi oxyder le fer avec de l'acide azotique et calciner le résidu. Lorsqu'on fait brûler des fils de fer avec du nitre, on obtient du sesquioxyde de fer que l'on débarrasse des produits accessoires par un lavage à l'eau. Les alchimistes donnaient aux produits obtenus par ces différentes méthodes les noms de *Crocus Martis adstringens* (oxydation directe du métal ou de l'oxyde magnétique), de *Caput mortuum Vitrioli* (colcothar), de *Crocus Martis Zweferi* (oxydation par le nitre).

On peut obtenir le sesquioxyde de fer en petits cristaux en décomposant le perchlorure de fer par de la chaux, au rouge [Daubrée. *Comptes rendus*, XLIX, 143]. M. Deville (1) a obtenu de petits rhomboèdres de sesquioxyde de fer par un procédé général consistant à faire passer un courant lent d'acide chlorhydrique gazeux sur du sesquioxyde amorphe chauffé au rouge. On a obtenu des lamelles micacées de sesquioxyde en chauffant de l'oxyde amorphe avec du chlorure de calcium [Kuhlmann] (2)

Quand on traite du borax fondu au chalumeau par de l'oxyde ferrique jusqu'à ce que la masse prenne une couleur vert grisâtre, si l'on dissout le corps ainsi obtenu dans de l'acide azotique à chaud, l'oxyde ferrique reste en prismes rhombiques à 3 ou 6 pans, d'une couleur orangée plus ou moins foncée [Hauer] (3).

Le sesquioxyde de fer ainsi préparé est rouge, d'une couleur plus ou moins foncée selon le procédé employé; il est très hygrométrique, très dur et est employé pour polir les métaux. Sa densité varie de 5,04 à 5,17; son coefficient de dilatation cubique est 0,00004. Il n'est pas magnétique, mais si on le chauffe au rouge blanc, il perd de l'oxygène en se transformant en oxyde ferroso-ferrique et il devient magnétique. Il existe un sesquioxyde de fer anhydre qui est magnétique. Les circonstances de sa production ont été étudiées par M. Malaguti (4). Voici, d'après lui, quels sont les divers procédés qui donnent cette variété.

1° La calcination à l'air de protosels de fer à acide organique;

2° La calcination à l'air du carbonate de protoxyde de fer spontanément suroxydé;

3° La calcination à l'air du protoxyde de fer rendu libre par les alcalis et suroxydé ensuite par l'action de l'air;

4° La calcination à l'air de la rouille non attirable à l'aimant;

5° La calcination à l'air des dépôts ocracés des eaux ferro-carbonatées, ou de certains carbonates de fer naturels hydratés et amorphes.

En examinant ces diverses préparations, on est frappé du rôle des substances organiques ou de l'ammoniaque. Cependant le sulfate de peroxyde de fer, additionné d'une matière organique et précipité puis calciné à la façon ordinaire, ne donne pas de sesquioxyde attirable à l'aimant. Quoi qu'il en soit de la cause qui donne ou non le sesquioxyde magnétique, cette variété paraît exister; elle possède outre son caractère magnétique une densité et une chaleur spécifique différentes de la variété non attirable. M. Lallemand a trouvé pour densité du sesquioxyde

(1) *Comptes rendus*, LII, 1364.
(2) *Comptes rendus*, LII, 1283.
(3) *Wien. Akad. Ber.*, XIII, 456.
(4) *Ann. chim. phys.* (3), LXIX, 214.

magnétique 4,686 et pour l'autre 4,784. Voici maintenant les nombres relatifs aux chaleurs spécifiques.

			CHALEURS SPÉCIFIQUES
Oxyde non magnétique desséché à 300 dégrés.	1° 0,1864 2° 0,1862	moyenne. . . .	0,1863
Oxyde fortement magnétique desséché à 300 degrés.	1° 0,1788 2° 0,1800	moyenne. . . .	0,1794
Oxyde non attirable.	chauffé au rouge vif.		0,1734
Oxyde attirable.	chauffé au rouge vif.		0,1730
Coleothar ordinaire suivant Regnault.			0,1736

Regnault avait déjà remarqué que le sesquioxyde de fer qui a subi le phénomène de l'incandescence ne possède pas la même chaleur spécifique qu'avant d'avoir éprouvé ce phénomène.

On a aussi indiqué que l'oxyde ferrique obtenu avec du fer météorique était magnétique, tandis qu'avec du fer ordinaire il ne l'était pas. Smith a montré que cette différence tenait à ce que le fer météorique contenait du nickel et du cobalt dont une petite quantité suffit pour rendre le sesquioxyde magnétique. Il l'a vérifié en ajoutant à du chlorure de fer pur des traces de ces métaux et précipitant le sesquioxyde comme à l'ordinaire; le produit ainsi obtenu était magnétique. Il attribue cet effet soit à ce que le nickel facilite la formation d'oxyde ferroso-ferrique, soit à la présence d'un ferrite de nickel.

Lorsque l'on chauffe modérément du sesquioxyde avec du charbon, on obtient de l'oxyde salin; si la température est plus élevée, on obtient le fer à l'état métallique. L'oxyde de carbone réduit aussi aux mêmes températures le sesquioxyde de fer. Nous avons déjà parlé de l'aetion de l'hydrogène sur le sesquioxyde de fer à propos du fer phosphorique : la première action de l'hydrogène consiste à transformer le sesquioxyde en oxyde salin; puis, à la même température, l'action se ralentit et cet oxyde passe à l'état de protoxyde, qui exige pour être réduit à l'état de fer métallique soit uue température plus élevée, soit un temps beaucoup plus long.

Le sesquioxyde de fer est transformé par l'acide sulfureux en protoxyde de fer qui s'unit avec l'acide sulfurique formé.

L'oxyde de fer est attaqué par le perchlorure de phosphore; il est transformé en perchlorure de fer, et celui-ci s'unit au chlorure phosphorique pour donner le composé $Fe^2Cl^3 + PhCl^5$ [Weber. *Rep. chim. pure*, I, 446].

Le gaz ammoniac réduit le sesquioxyde de fer à l'état de fer métallique (contenant de l'azote).

Quand on calcine le sesquioxyde de fer avee du soufre, on obtient de l'acide sulfureux et du sulfure de fer. Le protochlorure d'étain, même en solution bouillante ne le réduit pas.

HYDRATES

On connaît plusieurs hydrates de sesquioxyde de fer sans compter les modifications allotropiques dont nous parlerons un peu plus loin. Ces hydrates renferment de l'eau d'imbibition, et il est assez difficile de définir leur formule exacte.

L'examen des divers hydrates que l'on rencontre dans la nature à l'état compact et sec sert de points de repère qui peuvent guider dans cette étude. On a trouvé dans le duché de Nassau, dans la Saxe, dans le Maryland, un hydrate ayant pour composition Fe^2O^3,HO (Göthite). L'hydrate $2Fe^2O^3,HO$ (Limonite) a été trouvé presque pur en différents endroits (Vudessos, Kamensk, Horhausen). A Raschau on a trouvé un hydrate ayant pour composition $Fe^2O^3,2HO$; il est fibreux, sa densité est 3,34. C'est ce composé que l'on obtient en précipitant du perchlorure de fer par l'ammoniaque et en séchant le précipité à 100 degrés. D'après Berthier, si on sèche le même précipité au soleil, on obtient l'hydrate $Fe^2O^3,3HO$. On a aussi désigné sous le nom de turgite un oxyde moins hydraté ayant pour composition $2Fe^2O^3HO$.

On peut préparer un hydrate d'oxyde de fer en exposant à l'air du fer et de l'eau ; on peut aussi remplacer le fer par l'hydrate de protoxyde de fer. La meilleure méthode consiste à précipiter par un alcali un sel de peroxyde de fer, mais on ne peut pas, d'après Berzelius, le débarrasser ainsi entièrement de l'alcali employé.

Les hydrates d'oxyde ferrique ne s'obtiennent que difficilement avec une composition constante.

L'hydrate Fe^2O^3HO se prépare d'après Mink (1) en précipitant une solution bouillante de sulfate ferreux (4 équivalents) par une solution de carbonate de soude (4 équivalents) et d'hypochlorite de potasse (1 équivalent). A l'ébullition, l'oxydation est immédiate tandis qu'elle nécessite quelques heures à une température plus basse. Dans ce cas, d'ailleurs, le précipité a pour formule $Fe^2O^3,2HO$, tandis que lorsqu'on l'obtient à 100 degrés, il ne renferme que 1 équivalent d'eau. Ces hydrates ont le même aspect; mais lorsqu'on les calcine ils donnent des oxydes anhydres différents, d'autant moins colorés qu'ils ont été formés à une température plus basse.

On obtient un composé ayant pour formule $2Fe^2O^3,5HO$ en ajoutant du sulfate ferrique basique à de la potasse fondue.

Ces divers hydrates perdent une partie de leur eau entre 80 et 100 degrés, en donnant probablement Fe^2O^3,HO; le dernier équivalent s'en va même en présence de l'eau si on le chauffe en tubes scellés, entre 160 et 200 degrés [Senarmont].

D'après Tommasi [*Deutsch. Chem. Gesellsch*, 1879,1929 et 2336] les divers hydrates perdent leur eau plus ou moins facilement selon leur préparation. Ceux qui proviennent de la précipitation d'un sel ferrique par un alcali sont bruns; ils perdent leur eau plus facilement en donnant un oxyde anhydre brun, aisément soluble dans les acides; sa densité est 5,11. Ceux qui proviennent de l'oxydation du protoxyde de fer ou des hydrates ou du carbonate ferreux sont d'une couleur moins foncée, leur nuance est jaune. Ils perdent leur eau plus difficilement et donnent un oxyde anhydre jaune difficilement soluble dans les acides. (Cela tient peut-être tout simplement à ce que la déshydratation étant plus difficile, la température a été plus haute ce qui rend, comme on le sait, l'oxyde ferrique moins soluble dans les acides.) La densité de ces oxydes jaunes est de 3,95.

Lorsqu'on chauffe doucement un des hydrates ainsi obtenus de façon à faire partir toute l'eau, et si on chauffe ensuite plus fortement, la masse devient incandescente sans changement de poids ; c'est une modification allotropique que le ses-

(1) *Bull. Soc. chim.*, X, 116.

quioxyde de fer a éprouvée; il s'est changé avec dégagement de chaleur en une variété plus inerte; il ne se dissout en effet que difficilement dans les acides lorsqu'il a subi cette incandescence.

L'acide sulfhydrique décompose l'hydrate de sesquioxyde de fer. Berzelius a indiqué que la réaction se faisait suivant la formule :

$$Fe^2O^3 + 3HS = Fe^2S^3 + 3HO.$$

Cette formule a été contestée et remplacée par la suivante :

$$Fe^2O^3 + 3HS = 2FeS + 3HO + S.$$

Brescius (1) a repris cette question et est arrivé au même résultat que Berzelius.

D'après Kulhmann (2), le sesquioxyde de fer transforme le sulfure de calcium en sulfate de chaux aux dépens de l'oxygène de l'air. C'est une réaction assez générale que l'oxydation de divers corps aux dépens de l'air en présence du sesquioxyde de fer.

Il résulte des expériences de MM. P. Thénard, Mangon, Kulhmann, etc., que les sels de fer sont un élément puissant d'assimilation des matières organiques pour les plantes. Au contact des sels de peroxyde de fer, les substances organiques sont oxydées en général et les sels de fer réduits au minimum. Mais par l'action incessante de l'air, ces sels sont de nouveau suroxydés; ils servent en un mot d'intermédiaires entre l'oxygène de l'air et les matières organiques.

Hydrate modifié (3). — Quand on chauffe l'hydrate de sesquioxyde de fer dans de l'eau maintenue à 100 degrés pendant sept à huit heures, on observe les changements suivants :

1° De jaune ocreux, la couleur est devenue rouge brique, et se rapproche tout à fait de celle que présente l'oxyde calciné;

2° Il est à peine attaqué par l'acide nitrique concentré et bouillant. L'acide chlorhydrique concentré ne le dissout qu'à l'aide de l'ébullition ou par une digestion très prolongée. L'acide acétique, l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique étendus font disparaître l'hydrate en le dissolvant en apparence; mais en réalité on ne saurait appeler ce liquide une solution; on a proposé pour cet état le nom de pseudosolution;

3° Mis en contact avec un mélange d'acide acétique et de ferrocyanure de potassium, l'hydrate modifié ne se transforme pas en bleu de Prusse;

4° Chauffé jusqu'au rouge, il ne présente jamais le phénomène d'incandescence et se comporte ainsi comme de l'oxyde déjà calciné, avec lequel d'ailleurs on pourrait le confondre par son aspect;

5° La quantité d'eau contenue dans cet oxyde est plus faible que celle qui existe dans l'oxyde non modifié; elle est d'ailleurs variable avec la durée de l'ébullition. Voici à ce sujet quelques nombres indiquant la marche du phénomène.

(1) *Dingl. Polyt. J.*, CXCII, 125.
(2) *Comptes rendus*, LII, 1169.
(3) Péan de Saint-Gilles. *Ann. chim. phys.* (3), XLVI. p. 51.

	Fe^2O^3	EAU.
Hydrate non modifié séché dans le vide.	I 85,2 II 86,3	14,8 13,7
Nombres théoriques pour $Fe^2O^3HO^{1\ 1/2}$.	85,6	14,4
Hydrate après ébullition de 2 ou 3 minutes.	I 89,3 II 89,8	10,7 10,2
Nombres théoriques pour Fe^2O^3, HO.	89,9	10,1
Même hydrate chauffé pendant 7 heures.	90,1	9,9
Même hydrate chauffé pendant 20 heures.	91,6	8,4
Même hydrate chauffé pendant 3 jours.	92,9	7,1

On peut rapprocher de ces observations de Péan de Saint-Gilles la suivante due à Schiff (1) : de l'hydrate d'oxyde de fer conservé sous l'eau pendant plus de quinze ans avait pris une couleur rouge brique et était devenu difficilement soluble dans les acides chlorhydrique, sulfurique et surtout dans l'acide azotique. Séché il présentait tout à fait l'apparence du sesquioxyde anhydre pulvérisé, sans trace de cristallisation. Cet hydrate renfermait Fe^2O^3+HO.

Les faits suivants étudiés par Péan de Saint-Gilles, Scheurer-Kestner, Graham, montrent encore l'existence d'une modification du sesquioxyde de fer ordinaire.

Lorsqu'on prépare à froid de l'acétate ferrique par l'hydrate précipité et l'acide acétique, on obtient un liquide plus ou moins coloré en rouge vineux. Il présente tous les caractères des sels de fer au maximum. Lorsqu'on élève sa température jusque vers l'ébullition, sa coloration devient tout à coup 4 ou 5 fois plus intense, et il dégage une odeur prononcée d'acide acétique sans produire aucun dépôt; si on chauffe au bain-marie dans des tubes scellés à près de 100 degrés une solution d'acétate ferrique, on voit au bout de quelques heures le liquide subir une transformation de plus en plus complète. Sa couleur devient peu à peu d'un rouge plus clair sans diminuer d'intensité ; vu par réflexion il paraît trouble et opaque ; mais par transmission et lorsqu'on l'examine sous un microscope pourvu d'un grossissement de 200 fois en diamètre, il semble tout à fait limpide et homogène. Au goût il a perdu la saveur métallique des sels de fer et ne présente plus que celle du vinaigre; si la chaleur du bain a été suffisamment prolongée, le ferrocyanure de potassium ne détermine plus dans la liqueur aucun précipité, et le sulfocyanate de potasse n'augmente pas l'intensité de sa couleur rouge; une trace d'acide sulfhydrique ou d'un sel alcalin y détermine le dépôt de tout l'hydrate ferrique coloré en rouge et insoluble à froid dans tous les acides. Cette poudre décantée sur une plaque de porcelaine poreuse, forme en se desséchant un vernis brun et brillant qui, lorsqu'on l'introduit dans l'eau pure, disparaît promptement en produisant des stries comme un sel qui se disssout ; cette pseudo-solution est limpide par transmission, trouble par réflexion, semblable en un mot à l'acétate modifié. Cette liqueur ne présente pas de saveur sensible bien qu'elle soit très colorée; elle est seulement rendue un peu acide par l'eau mère qui imprégnait le dépôt. Elle peut être précipitée de nouveau par les acides azotique et chlorhydrique concentrés.

(1) *Répert. chim. pure*, II, 248.

Ces faits découverts par Péan de Saint-Gilles indiquent bien l'existence d'un oxyde différent de l'oxyde précipité par un alcali des sels ferriques. Cet oxyde se produit par le chauffage à 100 degrés soit de l'oxyde ordinaire, soit de l'acétate ferrique. La poudre qui se dépose lorsqu'on précipite l'acétate modifié par un sel quelconque répond très sensiblement à la formule Fe^2O^3,HO. Lorsque, par suite d'une ébullition prolongée, ce corps contient moins d'eau que celle qui correspond à cette formule (10,1 pour 100) le précipité obtenu perd la propriété de donner une pseudo-solution avec l'acide acétique.

Graham (1) a obtenu aussi par la dialyse un sesquioxyde de fer soluble en saturant du perchlorure de fer avec de l'oxyde de fer hydraté. Cette dissolution s'accomplit graduellement et avec le secours du temps. La proportion d'oxyde absorbé augmente avec le temps et peut arriver jusqu'à 18 équivalents dans un espace de six mois. Les acides monobasiques seulement peuvent être employés pour cette opération, les acides polybasiques donnant des sous-sels insolubles. La liqueur rouge obtenue comme il vient d'être dit doit être dialysée ; Graham opéra sur du perchlorure de fer contenant 5 ou 6 équivalents de peroxyde en dissolution; cette liqueur fut placée dans le dialyseur de manière à recouvrir le diaphragme sous l'épaisseur d'environ 12 millimètres; bientôt on put vérifier que l'acide chlorhydrique s'éliminait en n'entraînant qu'une faible proportion de fer. Au bout de huit jours la liqueur d'un rouge foncé contenue dans le dialyseur se composait de 97,6 pour 100 de sesquioxyde de fer, et de 2,4 pour 100 d'acide chlorhydrique. En dix-neuf jours la proportion d'acide était réduite à 1,5 pour 100, ce qui représente 1 équivalent d'acide pour 30,3 de peroxyde de fer.

Les dissolutions ainsi préparées se coagulent sous l'influence d'une trace d'acide sulfurique ou d'un sel.

Quand la dissolution d'un azotate de fer est abandonnée à elle-même pendant un temps assez long, il arrive quelquefois qu'elle se prend en gelée, et paraît se troubler. En étendant d'eau le liquide ainsi modifié, la gelée disparaît, et on obtient une liqueur limpide par transparence et trouble par réflexion, ayant beaucoup d'analogie avec celle de l'acétate ferrique modifié par la chaleur dont on doit la connaissance à M. Péan de Saint-Gilles.

M. Scheurer-Kestener (2) a soumis dans le même but, à l'action de l'eau bouillante, l'azotate de fer neutre et les deux azotates basiques solubles dont il avait donné précédemment les propriétés et la préparation. Ces sels ont été renfermés dans des tubes scellés, et plongés dans un bain-marie entretenu à l'ébullition. Au bout de quelques heures la couleur des deux sels basiques s'était considérablement modifiée, du rouge brun elle avait passé au rouge brique; la dissolution limpide par transparence, paraissait trouble, vue par réflexion. En débouchant les tubes il ne se manifestait aucune odeur d'acide azotique; mais les sels basiques avaient acquis de nouvelles propriétés. Une goutte d'acide sulfurique ou chlorhydrique ou d'une dissolution de sulfate de soude ou de potasse, y occasionnait un précipité, tandis qu'avant d'être soumis à l'action de la chaleur, ces sels n'étaient précipitables que par les acides azotique, chlorhydrique concentrés, et nullement par le sulfate de soude.

(1) *Ann. chim. phys.* (3), LXV, 177.
(2) *Ann. chim. phys.*, LVII, 231.

Le précipité obtenu par le sulfate de soude, séché sur de la porcelaine dégourdie, et par un courant d'air sec, forme de petites plaques noires insolubles dans les acides concentrés, mais très solubles dans l'eau pure en reproduisant une dissolution trouble par réflexion et limpide par transparence. Cette remarquable dissolution ne donne plus avec les ferrocyanures et sulfocyanures les réactions caractéristiques des sels de fer, et peut être reprécipitée par les acides et le sulfate de soude en reproduisant de nouveau l'oxyde de fer soluble. Cet oxyde a donné à la calcination des nombres qni se rapprochent beaucoup de ceux de M. Péan de Saint-Gilles.

Ainsi la chaleur exerce sur les deux azotates basiques une action analogue à celle qu'elle produit sur l'acétate ferrique, à cette différence près, que tandis que l'acétate ferrique est décomposé d'une manière complète en oxyde ferrique et acide acétique, les azotates basiques sont décomposés en oxyde et azotate neutre, ce dernier seul résistant à la décomposition.

FER OLIGISTE

État naturel (1). — Il est le plus ordinairement en cristaux; il forme en outre des masses lamelleuses désignées sous le nom de spéculaires, et des masses composées de paillettes qui ont reçu le nom de fer pailleté ou micacé. Le fer oligiste métalloïde est d'un gris d'acier, d'un gris de fer un peu plus clair que le fer oxydulé. Son éclat est métallique. Dans un certain nombre de cristaux, leur surface est irisée et présente alors des couleurs variées assez analogues à celles de la gorge des pigeons. Les lames très minces sont translucides. Sa poussière est rouge. Pour obtenir cette couleur, il faut que la poussière soit très fine. Quand elle est grossière, elle conserve l'éclat métallique ; elle est alors d'un gris de fer. Sa pesanteur spécifique est 5,240, sa dureté est 5,5. Le fer oligiste raye la chaux phosphatée et est rayé par le quartz. Il admet des clivages difficiles parallèlement aux faces du rhomboèdre primitif dont l'angle est de 86°10′. Quelques variétés en possèdent un très sensible dans le sens de la base du prisme à six faces régulier.

Les trois groupes de formes qui appartiennent au système rhomboédrique existent dans le fer oligiste; toutefois les scalénoèdres sont fort rares et ne sont représentés que par des facettes qui ont en général peu d'étendue. Quand aux deux autres, ils se trouvent quelquefois réunis, mais, le plus ordinairement, les

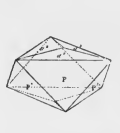


Fig. 7. — Forme primitive basée.

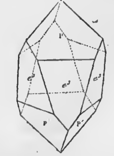


Fig. 8. — Primitif et rhomboèdre.

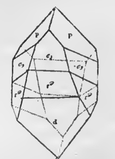


Fig. 9. — Mines d'Altenberg

(1) Dufrénoy. *Traité de Minéralogie*, t. II, p. 568.

prismes à six faces existent dans les gisements particuliers. Les cristaux appartenant aux rhomboèdres sont en général assez compliqués.

Les rhomboèdres connus ont pour signes symboliques : $a^1, a^2, a^4, a^{1/2}, a^{1/3}, a^{2/3}, e^1, e^3, e^4, e^6, e^{1/2}$.

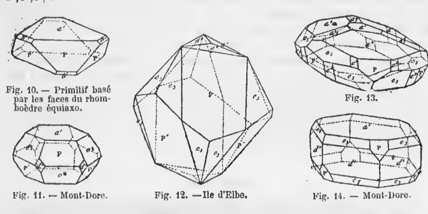


Fig. 10. — Primitif basé par les faces du rhomboèdre équiaxo.

Fig. 11. — Mont-Dore.

Fig. 12. — Ile d'Elbe.

Fig. 13.

Fig. 14. — Mont-Dore.

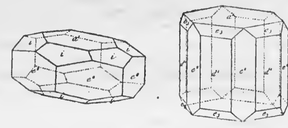


Fig. 15.— Saint-Gothard.

Fig. 16. — Framont.

Martite. Fer oligiste octaèdre. — MM. Spix et Martius ont décrit sous ce nom, dans leur voyage au Brésil, des cristaux d'oxyde de fer en octaèdres qui donnent une poussière rouge quand on les écrase, et que l'analyse montre être du peroxyde pur. La surface de ces cristaux est noir de fer, ainsi que leur cassure. Leur pesanteur spécifique est de 4,82, Les cristaux du Brésil seraient donc une seconde forme du fer oligiste, et cet oxyde fournirait un nouvel exemple de dimorphisme. D'après Dufrénoy il existe plusieurs gisements où la forme octaédrique de fer oligiste est certaine.

Les cristaux de fer oligiste octaèdres du Pérou sont en cristaux très nets. Leur pesanteur spécifique est de 3,86, tandis que celle du fer oligiste est de 5,0. Leur dureté est en outre comparativement très faible. Leur cassure est unie et sans éclat. Ces caractères, si différents de ceux du fer oligiste métalloïde, établissent que le fer octaèdre du Pérou est une épigénie de cristaux de fer sulfuré [Dufrénoy] (1).

FERRITES

On désigne sous ce nom les combinaisons que le sesquioxyde de fer forme avec divers protoxydes. L'oxyde ferroso-ferrique appartient à cette classe. Le premier

(1) Dufrénoy. *Minéralogie*. t. II, p. 578.

ferrite que l'on ait préparé est le ferrite de chaux. La plupart de ces corps sont doués de propriétés magnétiques.

Ferrite de potasse. — M. Fremy obtient ce composé en chauffant au rouge 2 parties d'azotate de potasse et 1 partie de fer. Ce composé s'obtient d'après Mitscherlich, en calcinant de l'oxalate double de potasse et de sesquioxyde de fer C'est une masse jaune verdâtre; l'eau décompose ce corps; aussi ne peut-on le laver, les eaux de lavage entraînant de la potasse. Lorsqu'on met de l'hydrate de sesquioxyde de fer en suspension dans une solution concentrée de potasse, il s'en dissout un peu.

Ferrite de soude. — La préparation de ce composé, ses propriétés et son aspect sont les mêmes que pour le corps précédent.

Ferrite de chaux (1). — Lorsqu'on dissout dans l'eau une quantité de perchlorure de fer représentant 1 équivalent de peroxyde de fer, et qu'on y ajoute 4 équivalents de chlorure de calcium, la potasse en excès, versée dans ce mélange, y forme un précipité couleur chamois, qui devient d'un blanc parfait au bout de quelques heures, et se conserve indéfiniment dans cet état, pourvu qu'on ait le soin de le soustraire au contact de l'air. Le précipité formé d'une manière inverse c'est-à-dire en versant dans un excès de potasse le mélange des sels calcaire et ferrique, présente la même couleur et devient également blanc au bout de quelque temps. Ce précipité, lavé avec de l'eau bouillie, puis avec de l'eau sucrée, ne lui cède que de la potasse, et l'oxalate d'ammoniaque ne forme qu'un nuage impondérable dans les eaux de lavage; mais si le précipité, au lieu d'être formé comme il vient d'être dit, est fait en présence d'une proportion de sel calcaire supérieure à 4 équivalents pour 1 équivalent unique de sel ferrique, l'eau sucrée lui enlève des quantités de chaux très notables. Cette circonstance s'explique par la combinaison même du nouvel oxyde double : il est formé de 1 équivalent de peroxyde de fer et de 4 équivalents de chaux.

On s'explique facilement les phénomènes de coloration et de décoloration que présente ce précipité au moment de sa formation; une partie, très petite, il est vrai, d'hydrate de sesquioxyde de fer se précipite sans s'unir à la chaux : de là la couleur chamois que présente l'oxyde double, couleur qui disparaît complètement par suite de la combinaison ultérieure et complète des deux bases. Quant à la couleur rouge brique que prend le composé au contact de l'air, elle est due à l'action de l'acide carbonique, qui se porte sur la chaux et met en liberté l'oxyde de fer; aussi retrouve-t-on, après une exposition suffisante à l'air, la chaux tout entière à l'état de carbonate.

Le ferrite de chaux est une poudre légère, amorphe, d'une blancheur parfaite, bien qu'il contienne 42 pour 100 de peroxyde de fer; il est insoluble dans l'eau, soit pure, soit sucrée; bouilli avec de l'eau contenant de l'acide carbonique ou un carbonate soluble, il se décompose et prend une couleur rouge brique : l'oxyde de fer devient libre et se mêle à la chaux transformée en carbonate. Le ferrite de chaux peut bouillir avec de la potasse caustique sans subir aucune altération, ce qu'on

(1) Pelouze. *Ann. chim. phys.* (3), XXXIII, 6.

reconnaît facilement à ce qu'il reste parfaitement blanc. Tous les acides, même les plus faibles, décomposent le ferrite de chaux en s'unissant à la fois à ces deux éléments basiques.

List (1) a obtenu un composé de chaux et de sesquioxyde de fer répondant à la formule $CaOFe^2O^3$ en précipitant du perchlorure de fer par de l'eau de chaux; c'est un corps brun fortement magnétique; sa composition répond à celle de l'oxyde magnétique proprement dit, tandis que le ferrite de Pelouze est un ferrite basique analogue à certains oxydes ferroso-ferriques plus basiques que l'oxyde magnétique.

On peut obtenir d'après Percy (2), le ferrite de chaux en cristaux assez volumineux, souvent longs d'un pouce, en chauffant ensemble au rouge blanc un mélange de chaux et de sesquioxyde de fer; par un refroidissement lent la masse cristallise; densité des cristaux 4,693.

Ferrite de baryte. — Ce composé a pour formule $BaOFe^2O^3$. List l'obtient comme le précédent; comme lui il est brun et magnétique.

Ferrite de magnésie. — Lorsqu'on précipite par de la magnésie suspendue dans de l'eau du perchlorure de fer, en n'ayant soin de n'employer que la quantité équivalente de magnésie, on obtient un précipité brun, très magnétique. Séché en présence de l'acide sulfurique sa formule est $HgO, Fe^2O^3, 4HO$.

Si on précipite par de la potasse un mélange de 6 équivalents de chlorure de magnésium et de 1 équivalent de perchlorure de fer, on obtient un précipité blanc que l'ammoniaque ne décompose pas. Sa formule est $Fe^2O^3\ 6MgO + 9HO$. Sa composition répond à l'oxyde ferroso-ferrique Fe^8O^9.

M. Deville a obtenu du ferrite de magnésie en faisant passer un courant lent d'acide chlorhydrique sur un mélange de magnésie et de sesquioxyde de fer; la masse contient de petits cristaux de magnésie et des cristaux noirs, brillants, dont la composition est $MgOFe^2O^3$.

Ferrite de zinc (3). — Pour obtenir cette combinaison il faut mêler et introduire dans une capsule de platine:

Peroxyde de fer.	15 grammes.
Oxyde de zinc.	30 —
Acide borique fondu.	50 —

Placée dans la partie la plus chaude d'un moufle à boutons, cette capsule y est restée pendant quatre jours consécutifs. La matière retirée du feu présentait encore une complète liquidité; elle s'est solidifiée en une masse noire et opaque. Cette matière, mise en digestion avec l'acide chlorhydrique étendu et froid pendant plusieurs jours, laisse dissoudre beaucoup de borate de zinc ne contenant presque pas de fer. Il se sépare en même temps un sable cristallin, qu'on lave avec soin et qu'on dessèche. C'est le ferrite de zinc.

Le ferrite de zinc se présente sous forme de petits cristaux noirs très brillants,

(1) *Deutsch. chem. Gesell.*, 1878, 1512.
(2) *Phil. Mag.* (4), XLV, 455.
(3) Ebelmen. *Ann. chim. phys.* (3), XXXIII, 47.

dont on reconnaît nettement la forme au microscope. La plupart sont des octaèdres réguliers sans modifications ; quelques-uns présentent de légères troncatures indicatives des faces du cube sur les angles de l'octaèdre. Il n'est que faiblement attirable au barreau aimanté ; il raye le feldspath, mais avec difficulté. Sa poussière est d'un brun foncé.

Sa densité est égale à 5,132 à la température de 15 degrés. Il ne s'attaque pas sensiblement par l'acide chlorhydrique étendu et froid ; mais l'acide chlorhydrique concentré et bouillant le dissout complètement, et la liqueur contient tout le fer à l'état de peroxyde et l'oxyde de zinc, sans trace d'acide borique. Il donne au chalumeau, sur le charbon avec la soude, la réaction du zinc. Sa formule est ZnO, Fe^2O^3.

Ferrite de manganèse. — On obtient ce corps en traitant un mélange, fait à équivalents égaux, de protochlorure de manganèse et de perchlorure de fer par de la potasse. On obtient ainsi un précipité brun foncé.

Ferrate de cuivre. — Ce composé s'obtient d'une façon analogue ; c'est un précipité d'un jaune terne, très volumineux ; par la dessication sa couleur devient plus foncée et sa composition correspond à la formule $CuO, Fe^2O^3, 5HO$.

Ce composé se trouve dans la nature ; il est connu sous le nom de delafossite.

Franklinite. — Ce minéral ressemble au fer oxydulé par sa forme qui est l'octaèdre régulier; par sa couleur noir de fer et par son éclat métallique ; son actionsur l'aiguille aimantée est faible. Sa composition est complexe; c'est une combinaison de protoxyde de fer et de zinc et de sesquioxyde de fer et de manganèse.

ACIDE FERRIQUE

Cet oxyde découvert par M. Fremy a pour composition FeO^3; on ne le connaît pas à l'état libre, mais il existe à l'état de combinaison avec les bases et c'est d'après les analyses effectués sur les sels ainsi produits que l'on a donné à l'acide ferrique la formule FeO^3. Cette formule donnée par M. Fremy, qui l'avait déterminée en mesurant l'oxygène qui se dégage et le sesquioxyde de fer qui se dépose quand le ferrate de potasse est détruit par la chaleur, a été vérifiée par d'autres auteurs, entre autres Rose et de Mollins, qui ont déterminé la quantité d'iode mise en liberté par l'action du ferrate de baryte sur l'iodure de potassium. Ces diverses expériences ont toutes conduit à la même formule. Le ferrate le plus important, celui qui sert de point de départ pour la préparation des autres est le ferrate de potasse.

Ferrate de potasse. — On peut le préparer par plusieurs procédés; les deux procédés suivants sont conseillés par M. Fremy :

1° *Par la voie sèche.* — On place au milieu de charbons ardents un creuset de Hesse; on y introduit 5 grammes de limaille de fer pur; lorsque le fer est rouge,

on jette dans le creuset 10 grammes de salpêtre, préalablement fondu puis pulvérisé; la réaction est instantanée et des plus vives; comme une partie de la masse est projetée, l'expérience doit être faite avec prudence; on recouvre alors le creuset de son couvercle et on laisse refroidir. On obtient ainsi une masse d'un rouge violacé que l'on détache facilement du creuset et qui contient de fortes quantités de ferrate de potasse. Dans cette expérience le nitre se décompose en présence du fer dans des conditions telles que la potasse ne peut pas réagir sur la silice du creuset; le ferrate de potasse ne se forme pas quand la réaction n'est pas instantanée.

Avec une proportion plus forte d'azotate de potasse, le creuset se trouve subitement refroidi et le ferrate ne se forme plus; on ne peut pas d'ailleurs verser le salpêtre fondu sur le fer au rouge à cause de la violence de la réaction.

Il se forme presque toujours du peroxyde de potassium dans ces expériences.

2° *Par la voie humide.* — Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution de potasse concentrée qui tient en suspension de l'hydrate de peroxyde de fer, on voit le peroxyde de fer entrer en dissolution et la liqueur prendre bientôt une belle teinte d'un rouge pourpré; lorsque la potasse est en grand excès, il se précipite une poudre noirâtre qui n'est autre chose que du ferrate de potasse devenu insoluble dans l'excès d'alcali. Le ferrate de potasse entraîne toujours, en se précipitant, des quantités considérables de chlorure de potassium; il faut, pour le purifier, le faire dissoudre dans l'eau et le précipiter de nouveau par de la potasse concentrée.

D'après G. Merz, on fait passer un courant rapide de chlore à travers une solution de 5 parties de potasse dans 8 parties d'eau à laquelle on a ajouté 8 parties de perchlorure de fer à 15 degrés Baumé.

Pour dessécher le ferrate de potasse, il faut le placer sur des plaques de porcelaine dégourdie et non sur du papier.

Le ferrate de potasse prend aussi naissance dans d'autres circonstances : il s'en forme lorsqu'on chauffe dans un courant d'air, ou mieux d'oxygène. un mélange de potasse et de sesquioxyde de fer; la formation du peroxyde de potassium paraît jouer un rôle important dans cette réaction. Il s'en forme aussi quand on traite du peroxyde de potassium par du sesquioxyde de fer. La même réaction se fait quand on chauffe dans un creuset de fer un mélange de sesquioxyde de fer, de nitre, de potasse; il se produit toujours simultanément du peroxyde de potassium.

D'après Poggendorff, ce corps se forme aussi lorsqu'on fait passer un courant électrique à travers une solution de potasse renfermée dans un vase en fonte (un vase de fer ou d'acier ne produit pas le même résultat).

Le ferrate de potasse précipité de sa solution par de la potasse en excès est noir; il est très soluble dans l'eau et il lui communique une belle teinte rouge violacée. La dissolution de ferrate de potasse se décompose spontanément, elle dégage de l'oxygène en laissant précipiter du peroxyde de fer et la potasse devient libre. Cette réaction est instantanée lorsque la liqueur est portée à l'ébullition. Une dissolution de ferrate de potasse paraît se décomposer plus rapidement sous le récipient d'une machine pneumatique qu'à la pression ordinaire. La présence des corps divisés peut aussi hâter la décomposition du ferrate de potasse; c'est ainsi qu'une dissolution de

ferrate de potasse se conserve pendant quelque temps sans donner des signes de décomposition; mais lorsqu'elle a laissé décomposer de petites quantités de peroxyde de fer, sa décomposition devient très rapide, on ne peut même l'arrêter qu'en décantant la liqueur. Les autres oxydes métalliques, tels que l'oxyde de manganèse, exercent la même influence; ces réactions rappellent quelques-unes des propriétés de l'eau oxygénée, mais elles ne se font pas avec la même intensité, car les oxydes métalliques n'abandonnent jamais leur oxygène. Les métaux, mis en présence du ferrate de potasse, se comportent comme les oxydes et activent sa décomposition. Les hypochlorites donnent de la stabilité au ferrate de potasse, car un mélange de ferrate de potasse et d'hypochlorite alcalin ne se détruit que très lentement par l'ébullition, tandis que le ferrate de potasse pur se décompose instantanément à 100 degrés. Le chlore en excès décompose le ferrate de potasse; il en est de même de l'ammoniaque qui dégage de l'azote et précipite du sesquioxyde de fer.

Tous les acides décomposent le ferrate de potasse; l'acide ferrique éliminé se détruit aussitôt en oxygène et en sesquioxyde de fer qui se dissout lorsque l'acide est en excès; la liqueur dans ce cas se décolore complètement. Les acides qui peuvent se suroxyder absorbent l'oxygène qui se trouve à l'état naissant.

La décoloration instantanée du ferrate de potasse, par l'action des acides, est une propriété qui permet de distinguer immédiatement le ferrate de potasse du permanganate de potasse.

L'acide chlorhydrique décompose le ferrate de potasse, forme du chlorure de fer et dégage du chlore.

Les matières organiques réagissent sur le ferrate de potasse et le décomposent; dans cette circonstance, les ferrates solubles se comportent comme les manganates et les permanganates.

Ferrate de soude. — Le ferrate de soude ne peut s'obtenir en faisant réagir, dans un creuset de Hesse, du fer sur le nitrate de soude; ce nitrate paraît, dans ce cas, beaucoup plus fixe que le nitrate de potasse; car dans la réaction du fer sur le nitrate de soude, ce dernier se décompose toujours lentement, et la soude, devenue libre, attaque le creuset.

M. Fremy, a formé, au contraire, le ferrate de soude avec facilité par voie humide, en faisant passer du chlore dans de la soude concentrée qui tenait en suspension l'hydrate de peroxyde de fer.

Les phénomènes qui accompagnent la production du ferrate de potasse se représentent dans la préparation du ferrate de soude; seulement le ferrate de soude ne se précipite pas, comme le ferrate de potasse, dans un excès d'alcali.

Ferrate d'ammoniaque. — Le ferrate d'ammoniaque ne paraît pas exister; car les ferrates sont immédiatement décomposés sous l'influence de l'ammoniaque, dégagent de l'azote, et laissent précipiter le peroxyde de fer.

Ferrate de baryte. — On prépare ce sel en précipitant du ferrate de potasse par du nitrate de baryte ou de chlorure de barium; il se forme un précipité d'un beau rouge pourpré, qui est le ferrate de baryte. Ce sel est insoluble dans l'eau et paraît beaucoup plus fixe que les ferrates solubles; on peut, en effet, le faire bouillir

pendant quelque temps dans l'eau sans le décomposer. Les matières organiques exercent peu d'action sur lui; lorsqu'on le lave sur un filtre, la matière organique du filtre ne le décompose pas. Les acides énergiques en dégagent l'oxygène et forment des sels de baryte et du sesquioxyde de fer; mais, lorsqu'on traite le ferrate de baryte par l'acide acétique étendu, il se dissout en donnant une dissolution d'un beau rouge. On peut admettre ici que le ferrate de baryte est soluble dans l'acide acétique sans décomposition, ou que l'acide ferrique a été éliminé et que c'est cet acide qui colore la liqueur en rouge; du reste, cette coloration disparaît sous l'influence de la chaleur, il se produit immédiatement de l'acétate de peroxyde de fer, et l'oxygène se dégage. Ainsi l'acide ferrique, combiné avec une base moins énergique que la potasse, pourrait être éliminé par un acide organique et resterait quelque temps sans se décomposer.

Les ferrates solubles donnent dans les dissolutions métalliques divers précipités.

SULFURES DE FER

On connaît plusieurs combinaisons du soufre et du fer. Nous allons les étudier successivement en commençant par les composés les plus riches en soufre.

SULFURE OCTO-FERRIQUE (Fe^8S).

Ce composé, décrit par Arfvedson (1), se forme lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sur du sous-sulfate de sesquioxyde, de fer; il se forme de l'eau, de l'acide sulfureux, et de grandes quantités d'acide sulfhydrique; on obtient environ 59,52 pour 100 de sulfure de fer pour 100 parties de sel sec.

C'est une poudre d'un gris foncé, d'un éclat métallique terne. Ce composé contient 27 parties de fer pour 2 de soufre, ce qui conduit à la forme Fe^8S. Cette composition se trouve vérifiée par la décomposition de ce corps au moyen des acides étendus. On obtient de l'hydrogène qui contient 1/7 d'acide sulfhydrique.

SOUS-SULFURE DE FER (Fe^2S).

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sur du sulfate de protoxyde de fer chauffé au rouge, on obtient au début de l'acide sulfureux et de l'eau, puis de l'acide sulfhydrique. La réaction peut se faire selon une des deux formules suivantes :

$$2FeOSO^3 + 9H = Fe^2S + HS + 8HO,$$

ou

$$4FeOSO^3 + 15H = 2Fe^2S + HS + SO^2 + 14HO.$$

(1) *Pogg.*, I, 72.

Dans un cas comme dans l'autre, la proportion de sulfure restant devrait être de 47,36 pour 100. On trouve qu'elle est en réalité de 46,74, nombre peu différent. Sa composition correspond à la formule Fe^2S. Quand on le chauffe au rouge et qu'on y fait passer un courant d'acide sulfhydrique, son poids augmente et il se forme un corps dont la composition correspond à la pyrite magnétique Fe^3S^4. Berzelius avait remarqué que le fer métallique se dissout dans le protosulfure de fer fondu à une température élevée en formant probablement un composé moins sulfuré.

D'après Berthier (1), lorsqu'on chauffe au rouge, dans un creuset de charbon, 5 parties de protosulfure de fer avec 3 parties de fer, on obtient par refroidissement deux couches, dont la plus légère se compose de protosulfure de fer à peine mélangé de grains de fer que l'on voit la plupart du temps à l'œil nu. La partie inférieure est une masse métallique ne contenant que peu de soufre, 2,5 pour 100 environ.

PROTOSULFURE DE FER (FeS).

Lorsqu'on chauffe du fer métallique avec du soufre, non en excès, dans un creuset fermé, on peut obtenir du sulfure de fer en le décantant pour le séparer de l'excès de fer. La température, assez élevée, ne doit pas dépasser un certain point pour que le fer ne fonde pas en même temps que le sulfure formé. On doit aussi, dans cette préparation, éviter un excès de soufre qui donnerait naissance à de la pyrite magnétique Fe^3S^4.

On a aussi conseillé d'employer pour cette préparation des fils de fer, ou plus commodément des pointes de Paris que l'on place dans la partie supérieure d'un creuset ; cette partie est séparée du fond par une espèce de grille à trous, qui sépare le fer de l'endroit où l'on met le soufre. Le fond du creuset s'engage à travers une espèce de cendrier qui permet de ne chauffer d'abord que la partie supérieure où se trouve le fer. Cette partie étant portée au rouge, on met des charbons autour de la partie inférieure, de façon à vaporiser le soufre ; sa vapeur se combine au fer en formant du protosulfure plus fusible que le fer et qui se sépare ainsi de ce métal ; mais ce procédé ne donne qu'un produit impur contenant toujours un excès de fer.

On peut aussi remplacer le fer par l'oxyde des battitures que l'on chauffe avec du soufre. On peut remplacer le soufre par du bisulfure de fer (pyrite), qui cède au fer une partie de son soufre. Il faut toujours avoir soin dans ces différents procédés d'atteindre une température suffisante pour fondre le protosulfure de fer, sans cela on s'expose à obtenir de la pyrite magnétique.

Le charbon réduit le sulfate de protoxyde de fer et en le chauffant dans un creuset brasqué, on obtient du sulfure de fer.

On peut réduire le bisulfure de fer par un courant d'hydrogène et l'on obtient une masse d'un gris foncé, non altérable à l'aimant ; elle se dissout dans les acides sans dépôt de soufre, et en dégageant de l'acide sulfhydrique pur.

Le sulfure de fer n'est pas décomposé par la chaleur ; on peut le chauffer au

(1) Berthier. *Ann. chim. phys.*, XXII, 241.

rouge blanc sans qu'il se dégage de soufre. D'après Wagner (1), le sulfure de fer ne se transforme pas à l'air en sulfate ferreux ou en sous-sulfate ferrique ; il se transforme en soufre et oxyde de fer ; à froid, il ne se forme que des traces d'acide sulfurique. Il ne s'en forme beaucoup qu'à une température plus haute. Lorsqu'on élève la température davantage, le protoxyde de fer s'oxyde aux dépens de l'acide sulfurique, et le gaz acide sulfureux se dégage.

L'acide azotique, au contact du protoxyde de fer, dégage du bioxyde d'azote ; il se forme en même temps du sesquioxyde de fer et de l'acide sulfurique.

Quand on fait passer de la vapeur d'eau sur du sulfure de fer chauffé au rouge, on obtient une masse un peu magnétique et un dégagement abondant d'hydrogène et d'acide sulfhydrique. Au contact de l'eau, le sulfure de fer est transformé d'abord en acide sulfhydrique et protoxyde de fer, puis par une réaction ultérieure, cet oxyde ferreux se transforme en oxyde ferroso-ferrique, mais il reste toujours, même après trois heures, une quantité notable de sulfure non décomposé (2). Le chlore ne décompose pas le sulfure de fer à froid, mais, à une température plus élevée, il se forme du chlorure de soufre et du perchlorure de fer. Quand on chauffe du protosulfure de fer avec du carbonate de soude, il se forme du sulfure de sodium. Avec le protoxyde de plomb en excès, tout le soufre s'en va à l'état d'acide sulfureux, il se forme du plomb métallique et une masse fondue de protoxyde de fer. Avec une quantité moindre de litharge, il se forme en même temps du sulfure de plomb. On obtient avec la chaux et la baryte le même résultat, mais la masse produite est moins fusible, et par suite, moins agglomérée.

Hydrates. — Les sulfures alcalins produisent dans les sels de protoxyde de fer un précipité noir volumineux qui est un hydrate de sulfure de fer. Les sulfhydrates donnent un résultat analogue, mais il y a en même temps dégagement d'acide sulfhydrique. Avec les sels de peroxyde de fer, les sulfures alcalins donnent aussi du protosulfure de fer, mais il y a en même temps dépôt de soufre. On peut aussi former ce corps autrement, et l'expérience célèbre, connue sous le nom de Volcan de Lemery en est un exemple : quand on fait un mélange de soufre et de limaille de fer et que l'on forme avec de l'eau une pâte que l'on enterre, il se forme du sulfure de fer avec un dégagement de chaleur suffisant pour vaporiser une partie de l'eau. Ce phénomène est en même temps accompagné d'une oxydation partielle. Il se dissout plus facilement dans les acides étendus que le sulfure anhydre. il se dissout en très petite quantité dans l'eau froide, en quantité un peu plus grande dans l'eau chaude ; la couleur de la solution est d'un vert foncé. La présence d'acide sulfhydrique ou de sulfhydrate d'ammoniaque empêche cette dissolution ; elle empêche aussi le sulfure de s'oxyder. Il est un peu soluble dans les sulfures alcalins.

Sulfure double de fer et de potassium. — Quand on traite une solution concentrée de ferrate de potasse par de l'hydrogène sulfuré, on obtient une masse noire consistant probablement dans le composé $KSFeS^2$. Cette solution est assez stable à l'air ; mais elle se décompose quand on la chauffe en laissant déposer du sulfure de fer.

(1) Wagner. *Dengl. polyt. J.*, CXCII, 131.
(2) Regnault. *Ann. chim. phys.*, LXII, 379.

PYRITE MAGNÉTIQUE

Ce sulfure de fer se trouve dans la nature et on ne l'obtient artificiellement qu'en chauffant la pyrite (bisulfure de fer) dans certaines conditions. Ce nom de pyrite magnétique attribué à ce corps dont la formule est Fe^7S^8 est mauvais en ce sens que sa composition ne répond pas à celle de l'oxyde magnétique Fe^3O^4. Il existe cependant une pyrite magnétique ayant la composition Fe^3S^4, mais elle est beaucoup plus rare que la pyrite Fe^7S^8.

Quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sec sur de l'oxyde ferroso-ferrique chauffé au rouge blanc dans un tube, l'oxyde se convertit d'abord en pyrite magnétique Fe^3S^4, qui se réduit ensuite à l'état de protosulfure FeS. Le sulfure Fe^7S^8 préparé par la calcination du bisulfure est d'un jaune brun ; il est attirable à l'aimant et quelquefois même magnétique. Quand on le chauffe, il ne perd pas de soufre, mais, dans un courant d'hydrogène, il dégage de l'acide sulfhydrique et se transforme en protosulfure. Les acides le décomposent, de l'acide sulfhydrique se dégage, et il se forme un dépôt de soufre.

Cette pyrite, que l'on peut envisager comme une combinaison des deux sulfures $5FeS,Fe^2S^3$, n'est pas la seule que l'on connaisse parmi les composés ferroso-ferriques. Stromeyer a décrit un composé ayant pour formule Fe^3S^4. D'après Rammelsberg, on peut obtenir le composé Fe^5S^6, en projetant du soufre sur du fer incandescent. La masse que l'on obtient ainsi est poreuse ; sa densité est 5,067.

Pyrite magnétique (1). — Ce minéral est de couleur bronze mélangé de rouge ; son état métallique peu prononcé passe à l'éclat métalloïde Il forme des masses grossièrement lamelleuses, quelquefois grenues. Leur cassure, ordinairement inégale, a, dans la plupart des échantillons, une tendance à être lamelleuse. Sa dureté, beaucoup moindre que celle des pyrites jaunes et de pyrites blanches, est représentée par 4. Sa pesanteur spécifique varie de 4,63 à 4,66 ; le fer sulfuré magnétique agit faiblement sur l'aiguille aimantée.

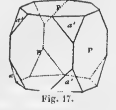


Fig. 17.

Le fer sulfuré magnétique cristallise sous la forme d'un prisme hexaèdre régulier dans lequel un des côtés de la base est à peu près égal à la hauteur. Les cristaux présentent des clivages parallèles aux 6 faces de prisme et un dans le sens de la base ; ce dernier est surtout marqué, c'est celui qui donne aux masses leur structure lamelleuse. Ces cristaux sont rares. La figure 25 représente l'un de ces cristaux.

SESQUISULFURE DE FER (Fe^2S^3).

On obtient ce composé en chauffant au rouge sombre un mélange de soufre et de protosulfure. On peut aussi le préparer en faisant passer un courant d'acide

(1) Dufrénoy. *Minéralogie*, t. II, p. 553.

sulfhydrique sur du sesquioxyde de fer chauffé vers 100 degrés, on dessèche ensuite le corps dans le vide ; c'est une masse jaunâtre présentan tantôt une nuance verdâtre et tantôt grise. D'après Proust, il est magnétique ; il l'est d'après Berzelius.

Phipson a indiqué la préparation de l'hydrate Fe^2S^3, 3/2 HO ; on l'obtient en précipitant une dissolution de perchlorure de fer contenant un corps oxydant tel que du chlore ou un hypochlorite par du sulfhydrate d'ammoniaque. C'est un précipité vert devenant noir après le lavage. Si, après l'avoir séché, on le mélange à une poudre blanche, la couleur verte peut être perçue de nouveau ; le sesquisulfure est soluble dans l'ammoniaque concentrée, et il se précipite quand on l'étend d'eau [Chem., News. XXX, 139].

Ce corps, une fois séché, reste inaltéré à l'air. Si on le chauffe, il passe à l'état de pyrite magnétique. A l'état humide, il ne tarde pas à se transformer en un mélange de soufre et de sesquioxyde de fer.

Les acides étendus le décomposent ; il se dégage de l'hydrogène sulfuré, il se forme un sel ferreux et il se dépose du bisulfure d'hydrogène.

Si l'on fait un mélange de sesquioxyde de fer avec un léger excès de soufre et qu'on le calcine rapidement, on obtient un composé qui contient toujours de l'oxygène, mais en proportions variables. Ces corps sont légèrement magnétiques.

D'après Rammelsberg, on obtient le composé $Fe^2O^3,3Fe^2S^3$, en faisant passer de l'acide sulfhydrique sur de l'oxyde ferrique chauffé au-dessus de 100 degrés, mais au-dessous du rouge.

Le sesquisulfure de fer paraît d'ailleurs se combiner avec d'autres corps : avec le protosulfure de fer pour former diverses combinaisons analogues aux oxydes ferroso-ferriques ; il s'associe également au sulfure de cuivre pour former la pyrite cuivreuse $CuSFe^2S^3$. Il forme aussi avec ce corps la combinaison $3CuSFe^2S^3$. On connaît aussi la combinaison de sesquisulfure de fer et de sulfure de potassium que l'on appelle quelquefois sulfoferrite de potasse. Il s'obtient quand on chauffe un mélange de 1 partie de fer avec 6 parties de carbonate de potasse et 6 parties de soufre ; il se forme du sulfure de potassium, de l'hyposulfite de potasse et du sulfoferrite de potassium ; au moyen d'un lavage à l'eau, on se débarrasse des deux premiers sels et l'on obtient le sulfoferrite à l'état d'aiguilles brillantes, rouges, longues et flexibles.

Il s'altère à l'air ; lorsqu'on le chauffe, il se dégage de l'acide sulfureux ; en même temps il se forme du sesquioxyde de fer et du sulfate de potasse. Quand on le chauffe dans de l'hydrogène, il perd une partie de son soufre en se transformant dans le composé KFe^2S^3.

BISULFURE DE FER (FeS^2).

Ce corps, qui existe très abondamment dans la nature, peut se préparer par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le sesquioxyde de fer, anhydre ou non, sur l'oxyde magnétique ou le carbonate ferreux, lorsqu'on opère à une température comprise entre 100 degrés et le rouge sombre ; au-dessous de 100 degrés, on obtient princi-

palement du sesquisulfure de fer, et au-dessus du rouge, on peut obtenir du sulfure magnétique, puisque le bisulfure perd du soufre assez facilement et que le sulfure Fe^7S^8 est le composé le plus stable de cette série. On observe même dans la préparation, que, au début de l'expérience, la température s'élève assez par suite de la chaleur dégagée dans la réaction pour qu'il ne se forme qu'un sulfure moins sulfuré que la pyrite ordinaire ; la température baissant, le corps produit s'enrichit en soufre et il se dégage de l'hydrogène et de la vapeur d'eau.

Le bisulfure ainsi produit conserve non seulement la forme extérieure des cristaux du sel ferreux employé, mais encore l'éclat particulier de leur face et aussi les mêmes plans de clivage.

Il est évident, d'après les phases mêmes de cette préparation, qu'un sulfure de fer d'un degré quelconque de sulfuration peut de cette façon être transformé en sesquisulfure de fer, en le chauffant dans un courant d'acide sulfhydrique.

Divers procédés dans lesquels on chauffe à la fois du protosulfure et du soufre donnent aussi du bisulfure de fer ; si le mélange est additionné de chlorhydrate d'ammoniaque, on obtient même le bisulfure cristallisé sous forme d'octaèdres ou de cubes.

Le bisulfure de fer, lorsqu'on le chauffe en vase clos, perd une partie de son soufre en se transformant soit en pyrite magnétique Fe^7S^8, soit en protosulfure, si l'on opère à une température plus élevée. Un courant de gaz inerte facilite cette transformation. Chauffé à l'air, le bisulfure de fer dégage de l'acide sulfureux, du sulfate de protoxyde de fer, ou bien un sulfate basique de sesquioxyde de fer, si la température est suffisante pour décomposer le sulfate ferreux.

Quand on le chauffe dans un courant d'hydrogène phosphoré à une température inférieure à celle où le bisulfure perd du soufre spontanément, il se forme du phosphure de fer avec dégagement de soufre et d'acide sulfhydrique.

Les acides étendus se décomposent par le bisulfure de fer, mais il se dissout dans l'acide azotique et dans l'eau régale. Pour enlever à la pyrite tout son soufre, il faut la chauffer avec 50 fois son poids d'oxyde de plomb. Avec une quantité moindre, on obtient divers résultats consignés dans le tableau suivant :

QUANTITÉS DE LITHARGE.	QUANTITÉS DE PYRITE.	PLOMB MIS EN LIBERTÉ.
6	1	Petite quantité
12,5	1	5,5
20	1	4
30	1	4,55
40	1	5,48
50	1	8,6

État naturel. — On trouve dans la nature deux combinaisons de soufre et de fer ; le bisulfure et le sulfure Fe^7S^8 désigné sous le nom de pyrite magnétique.

La première combinaison affecte deux systèmes cristallins, et offre un exemple remarquable de dimorphisme. Les caractères extérieurs des cristaux appartenant à chacun de ces systèmes présentent, en outre, quelques différences, en sorte que,

malgré l'identité de composition, les minéralogistes admettent deux espèces de sulfure. La première est désignée sous les noms de fer sulfuré, fer sulfuré jaune et de pyrite martiale, tandis que la seconde est appelée fer sulfuré blanc, sa couleur jaune étant beaucoup plus claire que celle de la première espèce.

Fer sulfuré jaune. — Pyrite jaune. — Ce minéral est d'un jaune d'or, son éclat métallique; les faces de ses cristaux sont très éclatantes, l'action de l'air ne les ternit pas. La dureté de la pyrite est considérable, elle fait feu au briquet; elle raye le feldspath, mais elle est rayée par le quartz; elle donne par le choc du briquet une odeur sulfureuse. Sa poussière est d'un vert noirâtre. Sa pesanteur spécifique est de 5.

Ce minéral presque toujours cristallisé, se trouve cependant en concrétions, et, dans quelques circonstances, il remplace des corps organisés. Sa belle couleur jaune et son éclat le font toujours reconnaître.

La forme primitive du fer sulfuré jaune est le cube; c'est également la forme sous laquelle il se trouve le plus habituellement. Ses cristaux présentent de nombreuses modifications, et ce minéral fournit un des meilleurs exemples pour l'étude du système cubique.

Les modifications que l'on connaît dans le fer sulfuré sont : sur les angles, l'octaèdre régulier a^1, et deux trapézoèdres a^2 et a^3. Le premier est beaucoup plus fréquent que le second; l'octaèdre est rarement complet, mais souvent on en aperçoit les facettes triangulaires sur les angles du cube.

Sur les arêtes, le dodécaèdre rhomboïdal b^1; ce solide est très rarement complet, il est même rare à l'état de combinaison; cependant on connaît des cristaux du Dauphiné qui sont formés de l'octaèdre régulier a^1 et de ce dodécaèdre; il existe ensuite 6 dodécaèdres pentagonaux b^2, b^3, b^4, $b^{1/2}$, $b^{1/3}$, $b^{3/2}$. Ces solides devraient avoir 24 faces, mais 12 de ces faces manquent toujours; parmi ces 6 dodécaèdres pentagonaux, un seul, celui dont le signe est b^2, existe avec une grande fréquence; c'est après le cube, le cristal, qui se représente le plus souvent. Dans certaines circonstances, il est complet, mais le plus ordinairement il est associé au cube, et donne la forme désignée par Haüy sous le nom de cubo-dodécaèdre. La plupart des autres dodécaèdres pentagonaux sont très rares.

Le dodécaèdre b^2 et l'octaèdre régulier s'associent ensemble et donnent lieu à une troisième forme que l'on désigne sous le nom d'icosaèdre, qui se compose de 8 triangles équilatéraux a^2, appartenant à l'octaèdre, et de 12 triangles isocèles b^2; les faces ont ordinairement des dimensions à peu près égales, mais dans quelques cas, celle du dodécaèdre ne sont qu'indiquées, et le cristal présente alors l'apparence de l'octaèdre régulier, portant un biseau sur chacun de ses angles.

Les modifications intermédiaires sont au nombre de 3; elles sont données par les lois suivantes $i = (b^1\ b^{1/2}\ b^{1/3})$; $i' = (b^{1/3}\ b^{1/4}\ b^{1/5})$; $i'' = (b^1\ b^{1/2}\ b^{1/4})$. Les solides à 48 faces qui en résultent manquent, comme les trapézoèdres, de la moitié de leurs faces, et chacun d'eux ne forme que des pointements triples sur les angles du cube; les facettes qui correspondent aux modifications intermédiaires sont plus fréquentes que celles données par les dodécaèdres pentagonaux b^3, b^4, $b^{1/2}$, $b^{1/3}$ et $b^{2/3}$. Un grand nombre de cristaux provenant de la Corse et du Piémont en offrent des exemples,

Malgré le nombre des facettes dont les cristaux de fer sulfuré sont quelquefois surchargés, presque toujours le cube donne la forme générale.

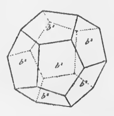


Fig. 18. — Cubo-octaèdre,

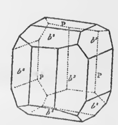


Fig. 19. — Dodécaèdre pentagonal.

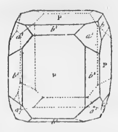


Fig. 20. — Cubo-dodécaèdre.

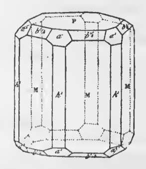


Fig. 21. — Mine de Cumberland.

Fer sulfuré blanc. — Cette seconde espèce est d'un blanc jaunâtre, ou d'un jaune verdâtre livide, avec un éclat métallique. Elle forme, comme la première, des cristaux et des concrétions; mais elle existe fréquemment, en outre, en boules à cassure radiée. La surface de ces boules est hérissée de tous côtés de pointes qui sont des extrémités de cristaux.

Le fer sulfuré blanc raye le feldspath et est rayé par le quartz; sa cassure est inégale et granulaire. Sa pesanteur spécifique varie de 4,7 à 4,847.

Sa forme primitive est un prisme droit rhomboïdal de 106°2′, dans lequel le rapport d'un côté de la base à la hauteur est à peu près celui des nombres 20 et 19.

Angles principaux du fer sulfuré blanc.

P sur M	= 90°	M sur M	= 106°02′
P sur e^1	= 161°24′	M sur b	= 158°42′
P sur e^2	= 160°48′	a^1 sur a^1	= 114°20′
P sur e^3	= 150°	a^1 sur a^1	= 110°48′
P sur a^1	= 122°50′	e^1 sur e^1	= 98°14′
$b^{1/2}$ sur $b^{1/2}$	= 115°52′		
e^4 sur e^4	= 147°48′		

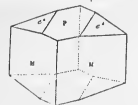


Fig. 22. — Forme primitive et biseau e^4.

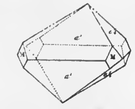


Fig. 23. — Aspect presque identique à la figure 24 correspondant à des dérivations différentes indiquées sur la figure.

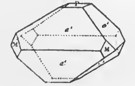


Fig. 24. — Aspect presque identique à la figure 23 correspondant à des dérivations différentes indiquées sur la figure.

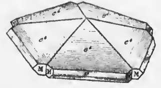


Fig. 25. — Groupement très fréquent de ces cristaux, désigné sous le nom de crête de coq.

PERSULFURE DE FER (FeS^3).

Ce composé n'a pas été obtenu à l'état libre ; on le connaît à l'état de combinaison avec le sulfure de potassium ; ce composé s'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution de ferrate de potasse ; si l'on cherche ensuite à isoler le persulfure de fer, il se décompose en sesquisulfure et soufre libre.

SÉLÉNIURE DE FER

Quand on fait passer des vapeurs de sélénium sur des fils de fer portés au rouge, les deux corps se combinent avec un grand dégagement de chaleur et de lumière. Le composé ainsi formé est d'un gris jaunâtre, son éclat est métallique. Il est dur; il n'est fusible qu'à la flamme du chalumeau, mais alors il s'oxyde et paraît former un sous-oxyde de sélénium et un sélénite de protoxyde de fer. Les acides étendus le dissolvent en dégageant de l'hydrogène sélénié.

Il paraît exister deux combinaisons différentes de fer et de sélénium, car si l'on pulvérise le composé dont nous venons de parler et qu'on le chauffe avec du sélénium, une nouvelle combinaison semble avoir lieu; il se forme une poudre brune, insoluble dans l'acide chlorhydrique, et se décomposant à une température plus élevée en mettant en liberté une partie de son sélénium [Berzelius].

Little (1) qui a repris l'étude de ce composé a obtenu, en suivant le même procédé, mais en chauffant sous une couche de borax, un composé brun jaunâtre,

(1) *Ann. chim. pharm.*, CXII, 211.

se laissant facilement pulvériser, dont la composition répondait à la formule Fe^2Se^3. Sa densité était 6,58.

TELLURURE DE FER

Ce composé s'obtient, d'après Berzelius, lorsque l'on réduit le tellurite ferreux par un courant de gaz hydrogène ; il se dégage en même temps de l'hydrogène telluré.

NITROSULFURES DE FER

Ces sels, découverts par M. L. Roussin, constituent un groupe à part très remarquable, et dans lequel la présence du fer n'est pas révélée par les réactifs ordinaires de ce métal, comme cela a lieu du reste pour les ferrocyanures. Dans ces corps, le fer, le soufre et le bioxyde d'azote sont réunis d'une façon étroite et la molécule ainsi formée jouit de propriétés remarquables.

La nature de ces combinaisons est encore discutée, et il est difficile, dans l'état actuel de nos connaissances, de pouvoir se prononcer sur la formule la plus probable des divers corps de cette série. Les recherches de Porczinsky, de Rosenberg, de Demel, de Pawel, ont montré toute la difficulté de la question. Avec des procédés de préparation souvent très peu différents, ils obtiennent des corps dont la composition varie beaucoup d'un auteur à l'autre, et bien que l'analyse de ces corps soit difficile, il est peu probable, d'après les différences que l'on y trouve, qu'elles tiennent seulement à cette cause d'erreur ; il est plus probable que l'on a affaire à des corps différents, obtenus par des procédés à peu près pareils, mais variant d'un auteur à l'autre soit par la proportion relative des réactifs (sulfure, azotite, sel de fer), soit par la concentration.

Nous allons prendre pour base, dans la description de ces composés, le mémoire de M. Roussin (1), en y faisant d'importants emprunts et en notant au passage les divergences qui existent entre lui et les autres auteurs.

L'expérience fondamentale est la suivante : si l'on mêle deux dissolutions, l'une de sulfhydrate d'ammoniaque et l'autre d'azotite de potasse, et que dans cette liqueur mixte on vienne à verser goutte à goutte et en agitant sans cesse une solution de perchlorure ou de persulfate de fer, on remarque qu'en portant le mélange à la température de l'ébullition, presque tout le volumineux précipité noirâtre entre en dissolution. Si, après une ébullition de quelques minutes, on vient à filtrer la solution, le liquide qui passe et qui est d'une couleur très foncée laisse déposer, par refroidissement, une grande quantité de cristaux noirs tantôt arénacés tantôt aiguillés. La liqueur surnageante ne conserve plus qu'une légère teinte jaunâtre. Il reste sur le filtre un dépôt de soufre assez considérable. Si l'on remplace le sel ferrique par du sulfate ferreux, la réaction s'opère également bien et paraît tout aussi nette. Dans ce cas il n'y a pas dépôt de soufre et si l'on a employé un léger excès de sulfure alcalin presque tout le précipité se dissout.

(1) *Ann. chim. phys.* (3), LII, 285.

Porczinsky prépare le même corps en ajoutant du sulfhydrate d'ammoniaque à une solution de sulfate de protoxyde de fer saturée de bioxyde d'azote ; il chauffe ensuite à 100 degrés, il filtre et évapore la liqueur filtrée.

Demel prépare ce corps en ajoutant 40 centimètres cubes d'une solution de sulfhydrate d'ammoniaque à 20 grammes d'azotite de potasse dissous dans 500 centimètres cubes d'eau bouillante ; on continue l'ébullition pendant quelques minutes, puis on y verse 33 grammes de sulfate de protoxyde de fer dissous dans 200 centimètres cubes d'eau; il se forme d'abord un précipité noir, mais après environ dix minutes d'ébullition, il s'est redissous et la liqueur laisse abandonner par refroidissement les cristaux noirs de nitrosulfure ; mais Demel comme nous le verrons plus loin, les considère comme une amide nitrée.

Pavel prépare ce corps en versant 40 grammes de sulfure de sodium, dissous dans 300 centimètres cubes d'eau, dans une solution bouillante de 40 grammes d'azotite de potasse dissous dans 600 centimètres cubes d'eau ; on ajoute ensuite 70 grammes de sulfate ferreux dissous dans 300 centimètres cubes d'eau. On chauffe entre 70 ou 80 degrés pendant une demi-heure, puis on filtre et on laisse refroidir.

Les cristaux qui se déposent par un refroidissemeut lent de la liqueur bouillante acquièrent quelquefois 1 ou 2 centimètres de longueur. Généralement ils sont fort nets, admirablement isolés, se détachant du vase et se lavant avec la plus grande facilité. La forme de ces cristaux est le prisme oblique à base rhombe. Ils sont extrêmement lourds, et quoique très ténus dans bien des circonstances, ils gagnent avec rapidité le fond du vase où l'on peut les agiter avec de l'eau. Ils sont solubles dans ce véhicule beaucoup plus à chaud qu'à froid. L'eau bouillante en dissout environ la moitié de sou poids, et par le refroidissement laisse déposer la majeure partie à l'état cristallin. Ils sont extrêmement solubles dans l'alcool, l'esprit de bois, l'acide acétique cristallisable, dans l'alcool amylique, légèrement dans l'huile de naphte et l'essence de térébenthine. Ils sont solnbles en toute proportion dans l'éther ordinaire, et cette dissolution est accompagnée de circonstances vraiment curieuses. Si l'on vient à déposer deux verres de montre à quelque distance l'un de l'autre, que dans l'un on mette quelques cristaux et quelques gouttes d'éther dans le second, puis qu'on recouvre le tout d'une petite cloche, presque immédiatemeut les cristaux sont liquéfiés. Une exposition de quelques secondes au contact de l'air suffit pour volatiliser l'éther, et les cristaux reparaissent, tapissant l'intérieur du verre de longues et belles aiguilles. L'expérience peut être répétée d'une façon encore plus simple. On verse dans un verre de montre quelques centigrammes de cristaux, puis on incline au-dessus de ce verre un flacon d'éther en vidange, c'est-à-dire contenant une atmosphère saturée de vapeurs d'éther. Presque subitement chaque cristal se résout en une goutte noire liquide. L'éther se conduit vis-à-vis de ce corps, comme l'air satnré de vapeur d'eau vis-à-vis de cristaux de chlorure de calcium ou de carbonate de potasse. Seulement avec l'éther la réaction est instantanée. Si véritablement il était nécessaire de créer un mot pour caractériser ce phénomène, ces cristaux pourraïent être dits éthérométriques, de même que, par rapport à la vapeur d'eau, plusieurs corps sont dits hygrométriques. Ces cristaux sont absolument insolubles dans le sulfure de carbone et le chloroforme. Cette propriété permet de reconnaître avec la plus grande

facilité si le chloroforme renferme de l'éther ou de l'alcool. Quelques parcelles de cristaux agitées dans un tube avec du chloroforme pur retombent au fond, et laissent au chloroforme toute sa limpidité. Un millième d'alcool ou d'éther suffit pour que la dissolution commence et colore le liquide avec intensité.

Ces cristaux, en effet, sont d'une teinte extrêmement foncée avec un reflet métallique brillant. Ils ressemblent beaucoup à l'iode en petits cristaux. Leur pouvoir colorant est si considérable que 5 centigrammes dissous dans 1 litre d'eau distillée suffisent pour communiquer au liquide une teinte d'eau-de-vie ordinaire. La saveur de ce corps est légèrement styptique et atramentaire. C'est la première impression. Cette impression dure peu, elle est suivie immédiatement d'une amertume persistante. 5 décigrammes de cette substance administrés à un lapin l'ont rendu fort malade pendant plusieurs jours, mais ne l'ont pas tué.

Ce corps est inaltérable à l'air et se conserve parfaitement si les liqueurs d'où il s'est déposé ont conservé une réaction alcaline. Une bandelette de papier imprégnée d'ammoniaque et introduite dans le flacon suffit du reste pour le préserver de toute altération. Si ce corps était acide, il pourrait se décomposer à la longue, le flacon se remplirait insensiblement de vapeurs rutilantes provenant du bioxyde d'azote que ce corps renferme.

A la température de + 100 degrés, ce corps ne s'altère pas. Il ne se décompose qu'à une température que le temps n'a pas permis de déterminer avec précision, mais qui se trouve comprise entre + 115 et + 140 degrés. Vers + 115 degrés, la cornue se remplit de vapeurs rutilantes qui augmentent jusqu'à + 130 degrés. Vers cette température, il se forme un sublimé blanc vers la voûte et le col de la cornue, l'allonge et le récipient se tapissent de cristaux prismatiques, quelquefois très volumineux. Les vapeurs rutilantes n'apparaissent qu'au commencement de l'opération ; bientôt elles disparaissent et si, à la fin de la distillation, l'on vient à briser l'appareil, on ne perçoit qu'une forte odeur ammoniacale. Le sublimé blanc cristallin qui tapisse le col de la cornue est composé presque exclusivement de soufre et de sulfite d'ammoniaque. Les cristaux prismatiques de l'allonge et du récipient sont des cristaux d'azotate d'ammoniaque imprégnés d'acide azotique. Dans quelques cas il se produit du sulfate d'ammoniaque, dans d'autres il ne se produit que du sulfite. On a même vu une fois se produire des cristaux d'acide azotosulfurique. La composition de ce corps explique suffisamment tous ces résultats. Un mélange de bioxyde d'azote, d'oxygène, d'hydrogène sulfuré et d'acide sulfureux peut, suivant la température et la disposition des vases, donner tous ces produits. Si au lieu de chauffer la matière au bain d'huile et progressivement on la chauffe sans ménagement, il se produit une déflagration, et la matière est quelquefois projetée hors du tube. Elle brûle avec incandescence et dégagement de fumées blanches qui rappellent l'odeur de la poudre. Le résidu est toujours composé de soufre et de fer. La meilleure méthode, du reste, pour étudier les produits de décomposition, consiste à mélanger la substance de pierre ponce en petits morceaux et à chauffer la cornue au bain d'huile. La décomposition marche alors avec la plus grande régularité.

Les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique concentrés attaquent vivement cette substance soit à la température ordinaire, soit par une légère élévation de température. Les acides tartrique, oxalique, acétique, paraissent sans action.

L'ammoniaque liquide précipite cette substance de sa solution d'une façon à peu près complète. Par la volatilisation de l'ammoniaque le corps reprend sa solubilité dans l'eau.

La potasse caustique en solution produit le même effet à froid.

La soude caustique ne le produit que bien plus lentement.

Le chlore et l'iode décomposent cette substance ; il se dégage du bioxyde d'azote, du chlorure ou de l'iodure de fer et un dépôt do soufre.

Le permanganate de potasse, l'oxyde puce de plomb, le bioxyde de mercure, décomposent immédiatement les solutions de ce composé. Avec le permanganate, il se précipite du sesquioxyde de manganèse ; avec l'oxyde puce, il se forme de l'azotate de plomb ainsi que du sulfure de fer ; avec l'oxyde de mercure, il so dégage du bioxyde d'azote.

Le sulfhydrate d'ammoniaque, l'hydrogène sulfuré, les prussiates jaune et rouge, l'acide tanique n'ont aucune action sur ce corps. La molécule du fer y est absolument latente. A moins de briser sans retour l'édifice du composé, il est impossiblo d'en constater la présence.

Nous ne mentionnerons pas ici toutes les réactions diverses de ce corps avec les sels métalliques. Nous signalerons seulement les suivantes :

Avec le chlorure d'or, dégagement d'AzO^2 et précipité d'or métallique.

Avec l'azotate d'argent, précipité noir de sulfure d'argent et de sulfure de fer, dégagement de AzO^2.

Avec le bichlorure de mercure, précipité noir et dégagement de AzO^2.

Avec le sulfate de cuivre même réaction.

Avec le protosulfate de fer pas d'action.

Avec le perchlorure de fer, précipité noir et dégagement de AzO^2.

Avec l'azotate de plomb, précipitation au bout de quelque temps de prismes obliques, rhomboïdaux, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, déliquescents avec la vapeur d'éther. Ces cristaux contiennent du soufre, du plomb et du bioxyde d'azote. Ils sont remarquables par la netteté de leurs formes et portent souvent des troncatures à leurs angles opposés.

La réaction suivante est surtout remarquable et caractéristique. Elle ouvre la voie à de nouveaux corps dérivés. Si l'on met ces cristaux en contact avec une solution concentrée de potasse ou de soude caustique, on n'observe à froid aucune réaction. La matière ne dégage aucune odeur et demeure insoluble au fond du ballon. Vient-on à élever la température, un vif dégagement d'ammoniaque s'opère vers + 100 degrés, et il se dépose une poudre rouge cristalline très pesante. L'analyse de cette poudre donne la formule Fe^2O^3, HO.

C'est du sesquioxyde de fer hydraté, mais se présentant ici dans un grand état de pureté et parfaitement défini. La liqueur après filtration reste toujours fortement colorée ; sa coloration a seulement légèrement viré au jaune. Mise à évaporer au bain-marie, elle laisse bientôt déposer de gros cristaux noirs déposés en trémies.

Si l'on purifie par plusieurs dissolutions dans l'éther et l'eau distillée les cristaux obtenus par l'action de sels de fer sur l'azotate de potasse et le sulfure d'ammonium, on finit par les avoir dans un état de pureté nécessaire à l'analyse.

Ces cristaux ont été desséchés à + 60 degrés dans un courant d'air sec, et au bout d'une demi-heure ne perdaient plus de leur poids. Ils contiennent du fer, du soufre, du bioxyde d'azote et de l'hydrogène. Le fer a été dosé à l'état de sesquioxyde calciné et a toujours fourni des résultats concordants. Le soufre de cette substance, transformé en sulfate de potasse par sa déflagration ménagée avec un mélange d'azotate de potasse et de carbonate de soude purs, a pu être facilement dosé à l'état de sulfate barytique. L'ébullition prolongée de la matière avec un excès d'eau régale ne suffit pas pour transformer tout le soufre en acide sulfurique.

On a profité de la facile décomposition de ce corps au moyen de sulfate de cuivre ou d'iode, pour doser le bioxyde d'azote. A cet effet, un poids connu de la matière était introduit dans un ballon contenant quelques cristaux d'iode ou de sulfate de cuivre et rempli d'eau distillée, bouillie. Le tube à dégagement a été également rempli d'eau bouillie, et le gaz qui se dégageait se rendait sous une éprouvette graduée placée sur le mercure. Cette réaction ne commence qu'à une température de + 30 ou 40 degrés, et ne se produit point tumultueusement, condition éminemment favorable. Les corrections de pression et de température ont été rigoureusement faites. Le gaz était du bioxyde d'azote pur, car il était absorbé complètement par une dissolution de permanganate de potasse ou de sulfate ferreux. L'hydrogène n'a été dosé directement que dans deux expériences. La matière a été brûlée avec de l'oxyde de cuivre dans un tube en verre entouré de clinquant. On a procédé comme pour une analyse organique en prenant la précaution de remplir le dernier tiers du tube de cuivre gratté, destiné à décomposer les vapeurs nitreuses et les produits sulfurés.

L'analyse a donné pour ce corps la formule brute $Fe^3S^5H(AzO^2)^2$.

	NOMBRES TROUVÉS.	CALCULÉS.
Fer.	0,185	0,187
Soufre.	0,176	0,178
Bioxyde d'azote.. . . .	0.132	0,133
Hydrogène.	0,0022	0,002

M. Roussin (1) propose pour ce corps la formule rationnelle suivante :

$$Fe^2S^3,AzO^2 + FeS,AzO^2 + HS.$$

Elle correspond à celle de l'oxyde magnétique hydraté et à celle du bleu de Prusse.

D'après Porczinsky la formule de ce corps serait :

$$Fe^3S^4,2AzO^2,2HO.$$

Elle serait, d'après Rosenberg :

$$Fe^6S^5,5AzO^2,4HO.$$

(1) *Ann. chim. phys.*, t. LII., p. 293.

et d'après Pawel :

$$Fe^7S^5,6AzO^2,H.$$

D'après Demel, qui a étudié la combinaison ammoniacale de ce corps, ce serait une amide nitrée, et sa constitution serait représentée par la formule

$$\begin{array}{l} Fe < \begin{array}{l} AzO^2 \\ S - AzH^2 \end{array} \\ \| \\ Fe < \begin{array}{l} S - AzH^2 \\ AzO^2 \end{array} \end{array}$$

On a vu que par une ébullition de quelques minutes du binitrosulfure de fer avec la soude caustique, il se dégage de l'ammoniaque en abondance et qu'il se dépose du sesquioxyde cristallisé. L'ammoniaque provient sans doute de l'action réciproque du bioxyde d'azote et de l'acide sulfhydrique. La liqueur filtrée laisse, au bout de quelque temps, déposer de gros cristaux noirs parfaitement nets, disposés en trémies. Ils paraissent appartenir au premier système cristallin. Ces cristaux ont une saveur extrêmement amère, sont fort solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, mais absolument insolubles dans l'éther. Ils se décomposent vers + 120 degrés en donnant à peu près les mêmes produits que le binitrosulfure de fer, c'est-à-dire du sulfure de fer pour résidu, un dégagement d'acide sulfureux et du bioxyde d'azote. Il reste du sulfate et du sulfure alcalins mêlés au sulfure de fer.

La potasse et l'ammoniaque précipitent de la solution de ce corps des cristaux parfaitement définis.

La soude caustique n'y opère aucun changement, et cela se comprend puisque le nouveau sel est à base de soude.

L'iode, le chlore et le bioxyde de mercure le décomposent comme le binitrosulfure de fer avec dégagement de bioxyde d'azote.

L'azotate de plomb donne, avec ce nouveau sel, un précipité rougeâtre soluble dans la potasse. La liqueur reste légèrement colorée.

Le bichlorure de mercure et le sulfate de cuivre y occasionnent un précipité noir, avec dégagement de bioxyde d'azote.

Le sulfate de zinc donne un précipité brun ne se décomposant pas à l'ébullition. Ce précipité renferme du zinc, du fer, du soufre et du bioxyde d'azote.

Le perchlorure de fer donne également un précipité noir qui ne se décompose pas à la température de l'ébullition.

Le sulfhydrate d'ammoniaque, le tanin, le prussiate jaune n'y occasionnent aucun trouble.

Le prussiate rouge détruit ce corps ; il se fait un vif dégagement de bioxyde d'azote, et il se produit du bleu de Prusse.

Mais la réaction la plus curieuse de ce corps est celle qu'il manifeste en présence des acides.

Tous les acides précipitent d'une solution de ce composé un corps rougeâtre floconneux, qui se dépose et se lave avec facilité. Si l'on a employé l'acide sulfurique, la liqueur surnageante ne contient que du sulfate de soude. Il est bon de laver ce corps avec une solution d'acide sulfhydrique, car il tend constamment à

se décomposer, et perd, pendant tous les lavages, une certaine quantité d'hydrogène sulfuré. M. Roussin ne propose la formule

$$Fe^2S^3,AzO^2,4HS$$

que sous toute réserve.

D'apres Porczinsky, les cristaux obtenus ainsi perdent 16,5 pour 100 de leur eau quand on les chauffe à 100 degrés, et ils sont alors représentés par la formule

$$NaS,FeS,AzO^2.$$

D'après les premières recherches de Pawel, la formule de ce corps serait :

$$Fe^{10}S^{10},9AzO^2,NaS,27HO.$$

Elle serait, d'après les nouvelles :

$$Fe^8S^6K(AzO^2)^7,2HO \text{ (sel de potasse).}$$

Rosenberg assigne à ce corps la composition

$$Fe^8S^9,9AzO^2,Na^4,24HO.$$

Les cristaux en trémies, analysés de la même manière que le binitrosulfure de fer ont donné pour résultat des chiffres qui s'accordent assez bien avec la formule

$$Fe^2S^3,AzO^23NaS.$$

M. Roussin propose de donner au précipité rouge le nom de nitrosulfure sulfuré de fer, et au sel cristallisé en trémies qui lui donne naissauce le nom de nitrosulfure sulfuré de fer et de sodium.

Les propriétés du nitrosulfure sulfuré de fer sont assez curieuses. C'est, comme nous l'avons dit, un précipité rouge sale, qui a une certaine tendance à perdre son hydrogène sulfuré par les lavages. Lorsqu'il est sec, il se conserve très difficilement sans altération, il dégage du bioxyde d'azote et de l'ammoniaque, et bientôt ne laisse plus que du sulfure de fer. Ce corps est soluble dans l'alcool et l'éther, et prend difficilement l'état cristallin. Ses solutions sont, du reste, trop colorées pour qu'il soit possible de constater son action sur le tournesol. Il se dissout dans les alcalis, les carbonates et les sulfures alcalins. Avec la soude, il reproduit le sel que nous avons nommé nitrosulfure sulfuré de fer et de sodium. La potasse, l'ammoniaque, la chaux, la baryte, le dissolvent également et donnent des sels correspondants, mais un peu moins solubles que ceux de soude. Dans les précipitations de ces sels par les solutions métalliques, les molécules du fer, du soufre et du bioxyde d'azote restent toujours unies; le métal du sel nouveau ne fait que se substituer au potassium ou au sodium. Comme nous l'avons dit, la molécule de fer y est absolument latente, et tant que le bioxyde d'azote reste dans la molécule, les propriétés salines et caractéristiques du fer ne peuvent être accusées. Si, au lieu d'opérer à froid la précipitation du nitrosulfure sulfuré de fer, on opère à la température de l'ébullition, par exemple en projetant de l'acide sulfurique étendu dans une solution bouillante de nitrosulfure sulfuré de fer et de sodium, il se dégage une grande quantité d'hydrogène sulfuré et il se précipite un corps absolument noir, très

lourd, qui se lave facilement et ne se décompose pas tant qu'il est humide. Ce nouveau corps a donné à l'analyse la formule

$$Fe^2S^3,AzO^2.$$

C'est le nitrosulfure de fer. Il correspond au sesquioxyde de fer. Ce nitrosulfure de fer est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Lorsqu'il est sec, il se décompose lentement en dégageant du bioxyde d'azote et laissant un résidu de sulfure de fer. Lorsqu'il est sec et récent, il prend feu au contact d'un corps en ignition et brûle comme de l'amadou. Si l'on répand un peu de cette poudre noire sur un papier que l'on promène au-dessus d'un fourneau allumé, avant que le papier ne s'enflamme le nitrosulfure de fer prend feu lui-même et brûle en scintillant avec vivacité. L'odeur qu'il répand ainsi a la plus grande analogie avec celle de la poudre. Sa composition explique assez cette circonstance. Mélangé intimement avec une proportion convenable de poudre de charbon, il fuse comme du pulvérin.

Ce corps est soluble dans les alcalis caustiques; il se précipite, dans ce cas, un peu d'oxyde de fer et il se forme des composés que nous n'avons pas encore étudiés. Il se dissout sans résidu dans les sulfures alcalins, et donne naissance à une nouvelle série de sels aussi curieuse que la précédente.

La combinaison du nitrosulfure de fer avec le sulfure de sodium, que nous appellerons nitrosulfure de fer et de sodium, s'obtient avec la plus grande facilité. Il suffit de délayer le précipité noir bien lavé dans une solution de sulfure de sodium jusqu'à ce qu'il soit entièrement dissout. On évapore à siccité au bain-marie, et l'on reprend par l'alcool ou l'éther, qui dissolvent le composé et laissent pour résidu l'excès du sulfure de sodium. L'évaporation de ces liquides laisse le nitrosulfure de fer et de sodium parfaitement cristallisé. Il est bon de le dissoudre de nouveau dans l'eau distillée et de le laisser cristalliser au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique. Les cristaux acquièrent souvent de la sorte plusieurs centimètres de longueur. Ils grimpent facilement le long des vases et produisent souvent les plus bizarres arborisations. La composition de ce corps conduit à la formule

$$Fe^2S^3,AzO^2,NaS,HO.$$

Les cristaux de ce corps ont un reflet métallique velouté et sont tellement colorés qu'ils paraissent noirs par réflexion. Ce sont de belles aiguilles prismatiques inaltérables à l'air. Ce corps a une grande tendance à cristalliser : une goutte d'une solution aqueuse, alcoolique ou éthérée, ne tarde pas à se prendre en aiguilles radiées magnifiques. Leur solution est rouge et d'une intensité de couleur au moins égale, sinon supérieure à celle des composés précédents : 5 centigrammes peuvent encore colorer 2 litres d'eau distillée d'une façon appréciable. Ce corps est soluble presque en toute proportion dans l'alcool et l'éther, insoluble dans le chloroforme et le sulfate de carbone. Il présente au plus haut degré avec l'éther le phénomène curieux de liquéfaction par la vapeur dont nous avons parlé à propos du binitrosulfure de fer. Il est même plus sensible que ce dernier corps pour déceler la présence de l'alcool ou de l'éther dans le chloroforme.

Vis-à-vis du chlore, de l'iode, du bioxyde de mercure, du permanganate de potasse, il se comporte comme les corps précédents. Les acides étendus en précipitent du nitrosulfure de fer noir. Si l'on mêle une solution de ce corps avec du

sulfure de sodium, et que l'on verse un acide dans ce mélange, l'acide sulfhydrique du sulfure alcalin se combine au nitrosulfure de fer, et reproduit la combinaison que nous avons désignée sous le nom de nitrosulfure sulfuré de fer.

Le nitrosulfure de fer et de sodium produit le double échange avec les solutions métalliques. Le sodium se substitue toujours au métal du sel décomposant et, comme dans les prussiates, le fer, en combinaison intime avec le soufre et le bioxyde d'azote, demeure uni au métal nouveaux. Plusieurs de ces nouveaux sels ne peuvent subsister à la température ordinaire. Le bioxyde d'azote se dégage au moment de la précipitation et le groupement est détruit. Quelquefois cette décomposition est instantanée; l'azotate d'argent mis en contact avec le nitrosulfure de fer et de sodium en est un exemple. D'autrefois le précipité reste quelques instants intact avant que le bioxyde d'azote se dégage. D'autres sels, au contraire, offrent des combinaisons stables : tels sont le nitrosulfure de fer et de plomb, le nitrosulfure de fer et de zinc, le nitrosulfure de fer et de cobalt que l'ébulition ne décompose pas et que l'alcool et l'éther dissolvent presque en toutes proportions.

Les cyanures jaune et rouge, le sulfhydrate d'ammoniaque, le tanin, la potasse, sont sans aucune action sur les solutions de nitrosulfure de fer et de sodium. Comme dans les corps précédents, la molécule du fer est absolument latente.

D'après les recherches de Rosenberg, on peut distinguer trois séries de composés. La première comprend le corps décrit par Roussin comme le point de départ des composés nitrosulfurés; la seconde comprend les corps résultant de l'action des alcalis sur les premiers; la troisième renferme les sels provenant de l'action des sulfures alcalins sur les produits résultant de l'action des acides sur les sels de la deuxième catégorie.

D'après les recherches récentes de Pavel, les nitrosulfures se divisent en deux classes; ils contiennent toujours, suivant lui, un métal autre que le fer; les sels de la première classe ont pour formule :

$$Fe^8(AzO^2)^7S^6M,H^2O^2 ;$$

ceux de la seconde ont pour formule :

$$Fe(AzO^2)SM.$$

Nitrosulfures de la première classe. — Leur formule générale est $Fe^8(AzO^2)^7S^6M, H^2O^2$. Le sel d'ammoniaque est moins soluble que celui de potasse, le sel de rubidium l'est encore moins; le sel de césium, le plus stable de tous, est insoluble dans l'eau froide. Ces sels sont inaltérables à l'air et à la lumière diffuse. Ceux de soude, lithine, chaux, baryte et magnésie sont beaucoup moins stables. Les sels de thallium et de plomb sont peu solubles. Le premier cristallise dans l'eau bouillante, mais en se décomposant en partie; il renferme

$$Fe^8(AzO^2)^7S^6Tl + H^2O^2.$$

Si l'on chauffe ces sels au contact de l'air, ils se décomposent avec incandescence en dégageant des produits gazeux (azote, acide sulfureux, protoxyde d'azote, vapeurs d'eau et de sulfate d'ammoniaque. Le résidu renferme du sulfure de fer mélangé d'oxyde ferrosoferrique et d'un sulfate.

L'addition d'acide sulfurique concentré et refroidi à o degrés à une solution du sel de soude, en décompose une partie et détermine la formation d'un précipité cristallin de sel ferreux $Fe^8(AzO^2)^7S^6Fe$. A chaud, il y a décomposition complète. Si l'on emploie de l'acide étendu, on obtient à la température ordinaire un précipité amorphe d'acide libre $Fe^8(AzO^2)^7S^6H$, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans le sulfure de carbone et le chloroforme, avec une couleur brun foncé.

Le sulfate d'argent décompose à froid les sels de cette série; si l'on chauffe, il se dégage de l'azote et du bioxyde d'azote. Il se précipite de l'argent, du sulfure d'argent et de l'oxyde ferrique, tandis que la solution contient du sulfate ferreux (avec AzO^2) et du sulfate alcalin. L'oxyde d'argent agit d'une manière analogue. Le chlore et l'iode décomposent ces sels. Si l'on chauffe ceux-ci avec un sulfure alcalin, il se dégage de l'ammoniaque et l'on obtient des sulfures doubles de fer et de potassium. La potasse concentrée agit de même, mais moins complètement.

Nitrosulfures de la seconde classe [$Fe(AzO^2)SM$]. — Ils se produisent par l'action d'une lessive alcaline étendue sur les sels de la série précédente; il ne se dégage pas d'ammoniaque (à moins que l'on n'emploie le sel d'ammoniaque). Mais il y a production de protoxyde d'azote et un précipité cristallin d'oxyde ferrique. Les nitro sulfures de la seconde série sont très instables (surtout celui de césium) et se convertissent de nouveau en ceux de la première série. Sauf le sel de fer, ils sont insolubles dans l'éther, le sulfure du carbone et le chloroforme. Le sel de fer lui-même est moins soluble dans ces liquides et dans l'eau que celui de la première série. Le sel de thallium est tout à fait insoluble. Le sel d'ammonium ne s'obtient qu'en dissolvant l'acide libre dans le sulfure d'ammoniaque. Il se transforme très facilement, surtout à chaud, dans le premier sel ammoniacal avec séparation de soufre.

M. Roussin a aussi décrit quelques expériences montrant la relation étroite qui lie les nitrosulfures aux nitroferricyanures ; il a pu passer d'un groupe à l'autre très facilement (Voir mémoire indiqué).

FLUORURES (1)

FLUORURE FERREUX ($FeFl, 8HO$).

La tournure de fer se dissout lentement dans l'acide fluorhydrique ayant 1,07 de densité. Au bout de quelques jours de contact on obtient une dissolution verte qui fournit après l'évaporation des prismes verts fortement attachés au fond de la capsule.

Ces cristaux constitués par du fluorure ferreux sont peu solubles dans l'eau et beaucoup plus solubles dans l'acide fluorhydrique; de sorte qu'ils se précipitent à mesure de la dissolution de fer dans l'acide, lorsqu'on emploie ce dernier très étendu.

(1) Scheurer Kestner. *Ann. chim. phys.*, t. LXVIII, p. 490.

A une température élevée, ce sel fond dans son eau de cristallisation; l'eau se dégage et laisse une masse saline blanche, si l'on a opéré à l'abri de l'air. Mais si l'accès de l'air n'est pas interdit, de l'acide fluorhydrique se dégage, et il reste de l'oxyde mélangé à du fluorure ferrique.

Lorsqu'on ajoute de l'acide azotique à une dissolution chaude de fluorure ferreux ne contenant pas d'acide fluorhydrique en excès, le sel ferreux s'oxyde et on obtient une dissolution incolore qui, lorsqu'elle est suffisamment concentrée, fournit une masse cristalline blanche, hygroscopique et contenant de l'acide azotique. C'est un mélange d'azote et de fluorure ferrique neutre.

FLUORURE FERRIQUE (Fl^2Fl^3, 9HO).

Le fluorure ferreux, additionné d'acide fluorhydrique et oxydé par l'acide azotique, se transforme en fluorure ferrique : l'acide azotique ne sert que de corps oxydant. On obtient ainsi un liquide incolore qui cristallise. Les cristaux du fluorure ferrique sont incolores, peu solubles, de sorte que la cristallisation a lieu pendant le refroidissement du liquide; ils sont complètement insolubles dans l'alcool.

Le fluorure ferrique cristallisé perd, à 100 degrés, le tiers de son eau de cristallisation.

Sa composition répond alors à la formule

$$Fe^2Fl^3,6HO.$$

Il n'est pas possible d'enlever au fluorure ferrique les 6 derniers équivalents d'eau. Chauffé, au-dessus de 100 degrés, de quelques degrés seulement, il se décompose et de l'acide fluorhydrique se dégage en même temps que l'eau.

L'hydrate ferrique se dissout dans l'acide fluorhydrique en s'échauffant, la réaction est très vive; mais tandis que l'hydrate est très soluble dans le chlorure ferrique, il est complètement insoluble dans le fluorure; il ne se forme pas de composés basiques solubles. La dissolution de l'hydrate ferrique dans l'acide fluorhydrique est incolore et fournit, par l'évaporation, les cristaux contenant 9 équivalents d'eau.

Le fluorure ferrique possède la remarquable propriété de n'être pas décomposé complètement par les alcalis.

L'ammoniaque en précipite un sous-sel de couleur jaune, qui, séché, forme une poudre jaune légère. Bouillie avec de l'ammoniaque, de l'hydrate de potasse ou de soude, cette poudre cède un peu d'acide fluorhydrique à ces corps, sans en être débarrassée complètement.

Lorsque ce corps a été préparé au moyen de l'ammoniaque, ajoutée à froid au fluorure ferrique et en évitant d'en employer un grand excès, il est d'une composition constante.

Ces résultats conduisent à la formule suivante :

$$Fe^4H^3O^8Fl.$$

Fluorure ferrique anhydre. — Le sesquifluorure de fer s'obtient en traitant de l'oxyde de fer calciné par l'acide fluorhydrique liquide. Le mélange

s'échauffe et doit exhaler l'odeur de l'acide pour qu'on soit sûr d'en avoir mis en excès. La matière sèche est introduite dans un grand creuset de platine dont on chauffe seulement la partie inférieure à la chaleur blanche. La masse devenue liquide au fond du creuset est souvent recouverte à sa surface de morceaux de fluorure qui n'ont pas été fondus, et sur lesquels se sont déposés par sublimation de petits cristaux cubiques transparents et à peine colorés de sesquifluorure de fer. La masse fondue est rouge et contient évidemment de l'oxyde de fer résultant de l'action de l'air sur le fluorure.

Fluorure double de fer et de potassium. — On obtient des cristaux petits de fluorure double de potassium et de fer en faisant cristalliser ensemble un mélange des solutions de ces deux corps; ils sont légèrement verdâtres. Leur formule est :

$$KFl,FeFl.$$

Fluorure double de fer et de silicium. — On obtient une combinaison très soluble de ces deux corps en traitant du protoxyde de fer dans de l'acide hydrofluosilicique; la masse est assez soluble pour qu'il soit difficile de la faire cristalliser. La formule est :

$$FeFl,SiFl^2.$$

Fluorure double de fer et de potassium. — On connaît deux de ces composés décrits par Berzelius; ils se forment selon que l'un ou l'autre des deux fluorures se trouve en excès. Quand c'est le fluorure alcalin, on obtient un composé ayant pour formule :

$$Fe^2Fl^3,3KFl,$$

et quand c'est au contraire le fluorure ferrique qui domine on a le corps :

$$Fe^2Fl^3,2KFl.$$

Fluorure double de fer et de silicium. — Ce corps s'obtient comme le composé ferreux analogue en dissolvant dans l'acide hydrofluosilicique l'hydrate de sesquioxyde de fer; la formule est :

$$Fe^2Fl^3,3SiFl^2.$$

Fluorure double de fer et de sodium. — Ce composé s'obtient lorsqu'on mêle deux dissolutions de fluorure de sodium et de perchlorure de fer. Il se forme un précipité qui se redissout si l'on ajoute un excès de perchlorure; lorsqu'on ajoute ensuite de l'alcool à cette solution, on obtient un précipité jaune floconneux qui a pour composition :

$$Fe^2Fl^3,2NaFl,HO.$$

La présence du fer dans ces sels n'est pas révélée par le sulfocyanate de potasse qui ne se colore pas en rouge à leur contact, et même, le sulfocyanate de potasse, rougi par un sel de fer, devient incolore si l'on y ajoute un fluorure alcalin, par suite de la formation d'un composé de ce genre.

On a obtenu un sel ammoniacal analogue au précédent en remplaçant le fluorure de sodium par celui d'ammonium.

Fluorure ferrico-ammonique $3AzH^4(Fl, Fe^2Fl^3)$ (1).

Petits cristaux incolores très éclatants. Ce sont des octaèdres réguliers, comme le prouvent la mesure de leurs angles et le fait qu'ils jouissent de la réfraction simple.

C'est un sel peu soluble dans l'eau. Il ne perd rien de son poids à 100 degrés. Décomposé par le grillage, il a laissé 35,80 pour 100 de peroxyde de fer correspondant à 25,06 de fer.

Ce sel correspond exactement par sa composition à l'un des sels ferricopotassiques signalés par Berzelius.

CHLORURES

Protochlorure de fer. — Il se forme lorsqu'on chauffe du fer dans une dissolution d'acide chlorhydrique à l'abri du contact de l'air. Pour le dessécher, on opère dans un courant d'hydrogène. On peut aussi traiter directement le fer par le gaz acide chlorhydrique, ce qui supprime la dessication ultérieure du produit. En faisant passer un courant de chlore dans un tube rempli de tournures de fer et chauffé au rouge, on obtient du chlorure de fer qui se volatilise et que l'on recueille à l'extrémité du tube dans une allonge. On peut aussi chauffer un mélange de fils de fer et de sel ammoniac, il ne reste comme résidu que du chlorure ferreux.

Wohler (2) recommande pour la préparation du chlorure ferreux de traiter le perchlorure sublimé dans un courant d'hydrogène sec; mais on ne doit pas dépasser une certaine température parce que le protochlorure formé serait réduit à son tour en donnant du fer métallique sous forme de petits cristaux cubiques [Peligot].

Le protochlorure de fer est blanc, il se transforme lorsqu'on le chauffe dans un courant d'oxygène en sesquioxyde de fer et le chlore est mis en liberté. On obtient un résultat analogue lorsqu'on le chauffe avec du chlorate de potasse. Le protochlorure de fer s'oxyde à l'air en se transformant en un mélange de sesquioxyde et de perchlorure. L'eau le décompose au rouge en le transformant en oxyde magnétique et en dégageant de l'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique le décompose même à froid; avec le phosphure d'hydrogène, il se forme du sulfure de fer. Lorsque l'on concentre la dissolution de fer dans l'acide chlorhydrique, il se dépose par refroidissement un hydrate ayant pour composition $FeCl + 4HO$. Ce sont des cristaux transparents, bleuâtres, appartenant au système du prisme clinorhombique. Ils verdissent à l'air en absorbant de l'eau. Le chlorure ferreux est moins soluble dans l'acide chlorhydrique que dans l'eau : si, dans une solution aqueuse saturée de chlorure on fait arriver un courant de gaz chlorhydrique, il se dépose des cristaux. Ceux-ci peuvent s'obtenir aisément en dissolvant à saturation, dans l'acide chlorhydrique concentré chaud, du protochlorure de fer anhy-

(1) Marignac. *Ann. chim. phys.*, LX, 306.
(2) *Ann. chim. pharm.*, suppl. IV, p. 255.

dre ; la liqueur abandonne par refroidissement des aiguilles fines, transparentes, ayant pour formule FeCl, 2HO. Il s'obtient aussi en laissant s'effleurir dans le vide l'hydrate à 4 équivalents. La solution de protochlorure de fer absorbe le bioxyde d'azote (1/4 d'équivalent de bioxyde pour 1 de chlorure). Une dissolution alcoolique de protochlorure en absorbe d'avantage. A l'état sec il absorbe aussi ce gaz, mais en moindre quantité. Il absorbe aussi l'ammoniaque en formant la combinaison FeCl, $5AzH^3$.

Si l'on fait passer au rouge du gaz ammoniac sur du protochlorure de fer, il se forme l'azolure de fer de M. Fremy, Fe^5Az.

Le chlorure ferreux se combine avec l'éthylène, en donnant le composé C^4H^4, 2FeCl, 4Ho. On l'obtient en chauffant en tubes scellés pendant quelques heures vers 140 ou 150 degrés une solution éthérée de chlorure ferrique ; si l'on ajoute une petite quantité de phosphore dissous dans du sulfure de carbone, la réaction est plus prompte, et peut s'effectuer à 100 degrés. Ce composé est sous forme de petites aiguilles légères, presque incolores, facilement solubles dans l'eau. Avec l'éther anhydre, on n'obtient pas de cristaux (1).

Lorsqu'on traite une solution de protochlorure de fer par l'oxyde de mercure, celui-ci noircit par suite de la précipitation de l'oxyde ferreux, puis redevient rouge. Lorsqu'il n'y a pas assez d'oxyde de mercure pour former de l'oxychlorure insoluble, la solution renferme du bichlorure. Le résidu insoluble est formé de protochlorure de mercure et d'un oxychlorure de fer ;

$$2HgO + 2FeCl = Hg^2Cl + Fe^2O^2Cl.$$

Ce dernier se dissout dans l'acide chlorhydrique faible à l'état de peroxyde.

Chlorure de fer et de potassium.— Le protochlorure de fer et le chlorure de potassium cristallisent ensemble en formant le composé FeCl, KCl, lorsqu'on laisse refroidir un mélange de solutions bouillantes et concentrées des deux chlorures, ce mélange étant fait à peu près à équivalents égaux.

Chlorure double de fer et d'ammonium. — On le prépare comme le précédent au moyen du mélange des solutions des deux chlorures.

Sa composition répond probablement à la formule FeCl, AzH^4Cl. On peut aussi [d'après Bœttger] pour le préparer, faire bouillir de la limaille de fer avec du chlorhydrate d'ammoniaque. Il se forme du chlorure double, tandis qu'il se dégage de l'hydrogène et de l'ammoniaque.

Chlorure ferrosoferrique.—D'après Lefort (2) on obtient le composé Fe^3Cl^4, 18HO, en évaporant en présence d'acide sulfurique et de chaux, la dissolution que l'on obtient en traitant l'oxyde ferrosoferrique par l'acide chlorhydrique : la chaux est nécessaire pour absorber l'excès d'acide chlorhydrique.

Perchlorure de fer. — On le prépare en faisant passer un excès de chlore sur le protochlorure de fer ou sur ce métal lui-même. On peut aussi séparer par la

(1) Kachler. *J. pr. Chem.*, CVI, 254.
(2) *Journ. pharm.* (4). X. p. 81.

distillation le mélange de perchlorure et de sesquioxyde provenant de l'oxydation à l'air du protochlorure. Un mélange de sulfate ferreux et de chlorure de calcium à poids égaux donne du perchlorure de fer quand on le distille.

Au contact de l'oxygène, il se transforme sous l'influence de la chaleur en sesquioxyde et chlore. La vapeur d'eau le décompose comme le protochlorure en sesquioxyde et acide chlorhydrique. Cette décomposition se produit aussi en vases clos et de Sénarmont l'a utilisée pour la production du sesquioxyde de fer cristallisé.

Par le refroidissement lent de sa vapeur, le perchlorure cristallise en tables hexagonales rouges par transparences, vertes par réflexion. Sa densité de vapeur mesurée par MM. Deville et Troost, est de 11,37; son équivalent en volume est 2.

Le perchlorure de fer est très soluble dans l'eau; il s'y dissout avec un grand dégagement de chaleur en formant différents hydrates. Il est également soluble dans l'alcool et dans l'éther; mais ses dissolutions ne sont pas stables; elles se décomposent en donnant du protochlorure de fer et du chlore qui réagit sur l'alcool ou l'éther; cette réaction s'effectue sous l'influence de la lumière.

Le perchlorure de fer anhydre se combine avec différents corps; il donne avec l'ammoniaque une masse rouge, soluble dans l'eau; elle est assez facilement décomposable par la chaleur; sa composition répond à la formule :

$$Fe^2Cl^3,AzH^3.$$

Il se combine de même au perchlorure de phosphore en donnant une masse brune fusible dont la composition est représentée par la formule

$$Fe^2Cl^3,PhCl^5.$$

Elle est moins volatile que les deux chlorures constituants.

Lorsqu'on chauffe du perchlorure de fer au milieu des vapeurs, bien desséchées, que fournit l'eau régale chauffée, il fond et se transforme en un produit qui a pour formule :

$$Fe^2Cl^3,Az^2OCl.$$

Cette combinaison est très déliquescente; on peut la volatiliser à l'abri de l'air sans décomposition, elle fond facilement [Weber. *Pogg.*, CXVIII, 481].

Nous avons déjà parlé des modifications qu'éprouvent les solutions de perchlorure de fer lorsqu'on les chauffe (Voir plus haut Hydrate modifié de sesquioxyde de fer), mais on a aussi étudié ce phénomène dans des limites plus étendues et dans des cas où il se forme d'autres corps que l'hydrate modifié.

Les solutions de perchlorure de fer sont décomposées par la chaleur d'autant plus promptement qu'elles sont plus étendues. Le temps pendant lequel on les chauffe a aussi une grande influence. Le premier effet observé quand la température s'élève est la façon plus ou moins intense dont la liqueur se fonce; si la température n'est pas trop élevée, et si l'on chauffe pendant quelque temps, la solution devient trouble et dépose du sesquioxyde anhydre ou de l'oxychlorure ou de l'oxyde difficilement soluble suivant la concentration et la température. Le tableau suivant résume ces expériences.

CONCENTRATION pour 100.	TEMPÉRATURE DE		FORMATION DE SESQUIOXYDE insoluble.
	FORMATION DE L'OXYDE colloïdal.	FORMATION d'oxychlorure.	
52	100 — 150	—	140
15	100 — 120	—	120
8	100 — 110	—	110
4	90 — 100	—	—
2	87	—	—
1	85	100 — 150	—
1/2	75	100 — 150	—
1/4	64	—	—
1/8	54	—	—
1/16	56	—	—

Une solution qui contient 1/16 pour 100 ou moins de perchlorure de fer se décompose à la lumière, même à 5 ou 6 degrés. Une solution à 1/8 pour 100 se conserve, la lumière aux températures ordinaires. Quand une solution se décompose ainsi, sa densité change et l'on a ainsi étudié l'altération des dissolutions; mais la variation de densité est faible, et tient à des causes complexes, aussi les nombres que l'on la trouvés sont difficiles à discuter [Krecke. *J. pr. Chem.* III, 286].

Wiedeman a étudié la dissociation des solutions de perchlorure de fer en étudiant teur magnétisme et en le comparant à celui du perchlorure non décomposé et à celui de l'oxyde colloïdal qui est les 16 centièmes du premier. Ces résultats confirment les expériences précédentes.

Voici un procédé recommandé pour préparer les dissolutions de perchlorure de fer.

On prépare au moyen d'acide chlorhydrique et de pointes de Paris du perchlorure de fer marquant 26° B. On verse aussitôt cette préparation dans des flacons de Wolf et on y fait passer un courant rapide de chlore bien lavé pendant environ six heures pour transformer tout le protochlorure en perchlorure. On chauffe alors la dissolution pendant environ une heure sans dépasser 50 degrés, pour chasser le chlore; on fait ensuite passer un peu d'air dans la dissolution pour enlever l'excès de chlore. Ainsi préparé, le perchlorure de fer ne subit aucune altération à l'air.

Hydrate Fe^2Cl^35HO. — On l'obtient en évaporant la solution précédente avec une petite quantité d'acide chlorhydrique concentré pour empêcher la précipitation d'un chlorure basique; la concentration doit être poussée jusqu'à consistance sirupeuse. On obtient aussi cet hydrate par la déshydratation partielle de l'hydrate à 12 équivalents d'eau. D'après certains auteurs la formule de cet hydrate serait

$$Fe^2Cl^34HO.$$

Quand on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sur ces cristaux, le gaz est absorbé et la masse se liquéfie; si l'on refroidit alors la liqueur à l'aide d'un mélange réfrigérant, on obtient de petits cristaux qui paraissent être un chlorydrate de perchlorure. [Sabatier, *Comptes rendus*, XCIII, 56].

Hydrate $Fe^2Cl^3\,6HO$. — On l'obtient en laissant refroidir une solution de perchlorure de densité 1,5 [Witstein].

Hydrate $Fe^2Cl^3\,12HO$. — Ce sont les premiers cristaux qui se déposent lorsque l'on concentre lentement une solution étendue de perchlorure de fer, une évaporation trop rapide ne donnant que l'hydrate à 5 équivalents.

Quand on évapore une solution aqueuse de perchlorure de fer, il passe une certaine quantité de perchlorure à la distillation, même avant 100 degrés. Une solution éthérée laisse volatiliser du perchlorure, à partir de 30 degrés.

Quand on décompose une solution acide de perchlorure de fer par l'électrolyse, on obtient au pôle négatif du protochlorure de fer, tandis que le chlore et une petite quantité d'oxygène se rendent au pôle positif.

Voici un tableau qui indique les diverses quantités de perchlorure de fer contenues dans un liquide de densité connue.

Densités des solutions de perchlorure de fer.

QUANTITÉS de perchlorure p. 100.	DENSITÉS.	QUANTITÉS de perchlorure p. 100.	DENSITÉS.	QUANTITÉS de perchlorure p. 100.	DENSITÉS.	QUANTITÉS de perchlorure p. 100.	DENSITÉS.
2	1,0146	18	1,1578	34	1,2988	50	1,4867
4	1,0292	20	1,1542	36	1,3199	52	1,5163
6	1,0439	22	1,1746	38	1,3411	54	1,5439
8	1,0587	24	1,1950	40	1,3622	56	1,5729
10	1,0734	26	1,2155	42	1,3870	58	1,6023
12	1,0894	28	1,2365	44	1,4118	60	1,6317
14	1,1054	30	1,2568	46	1,4367		
16	1,1251	32	1,2778	48	1,4617		

Lorsque l'on traite 1 équivalent de perchlorure de fer pur et chimiquement neutre par 1 équivalent de sulfite de soude en dissolution, on voit se produire au moment du mélange une coloration rouge sang d'une grande intensité, mais cette couleur est éphémère. Buignet l'attribue à la formation d'un sulfite de sesquioxyde de fer; à l'appui de cette explication, il indique que l'acide sulfureux avec l'hydrate de sesquioxyde de fer donne la même coloration. La réaction de l'acide sulfureux ou des sulfites alcalins n'est plus complète si on ajoute au perchlorure de fer de l'acide chlorydrique. Ainsi, avec 10 équivalents d'acide pour 1 de perchlorure, la réaction s'arrête quand un quart du perchlorure a été réduit [Buignet]. Le perchlorure de fer est assez facilement réduit à l'état de protochlorure par le zinc, l'acide sulfhydrique, l'acide sulfureux et le protochlorure d'étain. Une réduction semblable a lieu avec l'argent et le platine, mais pour l'acide iodhydrique la solution doit être concentrée. D'après Personne la dissolution du platine a lieu lorsque l'on chauffe légèrement et seulement parce qu'il se dégage toujours du chlore quand on chauffe une solution de perchlorure de fer.

COMBINAISONS AVEC LES CHLORURES

Le perchlorure de fer forme avec les chlorures alcalins différents composés doubles représentés par la formule générale $Fe^2Cl^3,2MCl,2HO$. On les obtient en faisant cristalliser un mélange des deux solutions; quand on les dissout dans l'eau, ils se décomposent et le chlorure alcalin cristallise le premier. Fritzche et Geuthe ont étudié et décrit les combinaisons avec les chlorures de potassium, de sodium et d'ammonium.

Le perchlorure de fer forme avec le perchlorure de platine un composé bien cristallisé (système clinorhombique). Il a pour formule :

$$Fe^2Cl^3,2PtCl^2,21HO,$$

Ce corps perd 10 équivalents d'eau à 100 degrés (Nilson. *Bull, Soc. Chim.*, XXVII, 208).

Le perchlorure de fer forme aussi diverses combinaisons avec les acétates de fer, mais elles seront étudiées à propos des acétates.

Oxychlorures de fer. — Il existe deux séries d'oxychlorures de fer : l'une est formée de combinaisons insolubles, l'autre de combinaisons solubles. La première contient du sesquioxyde de fer sous sa modification insoluble, l'autre sous sa modification soluble, d'après M. Béchamp.

Dans la préparation du perchlorure de fer par l'action de l'acide nitrique sur le protochlorure, si l'on ajoute une quantité insuffisante d'acide chlorhydrique, il se forme un précipité jaune qui ne se redissout plus que difficilement dans l'acide chlorhydrique et qui est insoluble dans l'eau (1).

Pour transformer le protochlorure de fer par l'acide nitrique, on emploie les quantités données par l'équation

$$6FeCl + 3HCl + AzO^5Aq = 3Fe^2Cl^3 + 3HO + AzO^2 + aq.$$

Si l'on traite une dissolution de protochlorure de fer assez concentré pour être sur le point de cristalliser, par moins d'acide chlorhydrique que n'en indique l'équation et par tout l'acide nitrique indiqué, mais ajouté peu à peu à la dissolution préalablement portée à 100 degrés, la réaction devient très vive; un moment vient où elle est tumultueuse, menaçant de faire déborder le liquide. Ce moment passé, la liqueur qui était noire devient jaune et trouble; il s'y forme un précipité qui ne se dissout pas dans l'eau et difficilement dans l'acide chlorhydrique. Par la filtration on peut recueillir ce précipité.

Si dans l'opération précédente on fait varier la température, la quantité d'acide chlorhydrique et la composition du précipité varient également.

Le précipité obtenu dans une opération où l'on avait employé un peu plus du tiers de l'acide chlorhydrique avait pour formule :

$$Fe^2Cl^3,12Fe^2O^3.$$

(1) *Ann. chim. phys.*, t. LVII, p. 298.

Délayé dans l'eau il se déposa avec une extrême lenteur ; il avait perdu de l'acide chlorhydrique et sa formule était :

$$Fe^2Cl^3 17 Fe^2O^3.$$

Délayé dans l'ammoniaque après vingt-quatre heures le précipité présentait la formule

$$Fe^2Cl^3 144 Fe^2O^3.$$

Après ébullition avec de l'ammoniaque il contenait encore 0,85 pour 100 de perchlorure.

Si on étend la dissolution jaune du sesquichlorure neutre avec une grande quantité d'eau que l'on chauffe à 100 degrés sous la pression atmosphérique, on remarque que la liqueur prend d'abord une teinte rouge et que, dès que la dissolution commence à bouillir, elle louchit. Après un quart d'heure d'ébullition, il se produit un abondant précipité jaune. Ce précipité n'augmente pas par une ébullition plus prolongée. Si l'on ajoute un peu de chlorure de sodium à la dissolution, la décomposition paraît être accélérée.

Ce précipité a pour composition :

$$2(Fe^2Cl^3), 25(Fe^2O^3), 41 HO.$$

Quand on dissout de l'hydrate gélatineux de sesquioxyde de fer dans l'acide chlorhydrique, il s'y dissout rapidement d'abord, puis, plus lentement. M. Béchamp a analysé la liqueur à un moment où la dissolution paraissait terminée, et il trouva que la composition de la liqueur répondait à la formule $Fe^2Cl^3, 5Fe^2O^3$. A la longue de nouvelles quantités d'hydrate se dissolvent et il a pu obtenir ainsi successivement des liqueurs dont la composition était $Fe^2Cl^3 6Fe^2O^3$, $Fe^2Cl^3 8Fe^2O^3$, $Fe^2Cl^3 10Fe^2O^3$. Toutes ces dissolutions pouvaient être évaporés à siccité à 40 degrés sans cesser d'être solubles ; il obtint aussi des solutions plus riches en oxyde, mais après évaporation elles étaient modifiées et ne pouvaient plus se redissoudre dans l'eau entièrement. M. Béchamp n'a pu dépasser la limite $Fe^2Cl^3, 20Fe^2O^3$. D'après Ordway on pourrait aller jusqu'à $Fe^2Cl^3, 25Fe^2O^3$.

Ces oxychlorures solubles paraissent être d'une constitution toute différente de celle des oxychlorures insolubles ; quand on traite leur solution par l'ammoniaque, on obtient des précipités d'hydrate, exempts de chlore, tandis que lorsqu'on fait bouillir, même longtemps, avec de l'ammoniaque les premiers oxychlorures dont nous avons parlé, oxychlorures insolubles, on ne peut leur enlever tout leur chlore. Est-ce simplement l'état solide qui s'oppose à l'action de l'ammoniaque, ou est-ce parce que le peroxyde ou le perchlorure, ou même les deux, se trouvent dans ces corps à des états moléculaires différents, comme le pense M. Béchamp ?

Ces composés ne sont pas les seuls du même genre qui existent. Le perchlorure de fer peut se combiner aussi au sesquioxyde de chrome en formant divers composés, étudiés par M. Béchamp. Nous les plaçons ici ainsi que les composés de sesquioxyde de fer et de perchlorure de chrome par suite de la ressemblance que possèdent tous ces corps.

Sesquichlorure oxychromique. — La dissolution concentrée du sesquichlorure de fer neutre ne dissout pas l'oxyde de chrome. Si cette dissolution est

convenablement étendue et si l'on y ajoute de l'hydrate chromique récemment préparé, la dissolution s'accomplit peu à peu. Au bout de trois mois la dissolution de l'oxyde ne faisait plus de progrès et la liqueur avait comme composition :

$$Fe^2Cl^3 4Cr^2O^3.$$

Sesquichlorures de chrome oxyferriques.— L'hydrate gélatineux de sesquioxyde de fer se dissout mal dans une dissolution concentrée de perchlorure de chrome, facilement au contraire dans des liqueurs assez étendues.

M. Béchamp a analysé la dissolution à diverses époques. La première analyse donna pour la combinaison dissoute le rapport $Cr^2Cl^3 5Fe^2O^3$; douze jours plus tard elle était devenue $(Cr^2Cl^3)_9Fe^2O^3$.

Après trois mois de réaction elle était $Cr^2Cl^3 15Fe^2O^3$.

BROMURES

Protobromure de fer. — Quand on fait passer un courant de vapeurs de brome sur du fer, en excès, chauffé au rouge, il se forme une masse jaunâtre de protobromure. A froid le brome n'attaque pas le fer en l'absence de l'eau. On peut aussi remplacer dans cette préparation le brome par le bromure d'ammonium.

L'oxygène décompose le protobromure en perbromure et sesquioxyde ou en sesquioxyde et brome, s'il se trouve en excès.

Le bromure de fer est soluble dans l'eau; il forme une solution verdâtre qui laisse déposer par refroidissement, après une concentration suffisante, de petites tables d'un hydrate ayant pour formule :

$$FeBr,6HO.$$

Chojnacki (1) a obtenu une combinaison de bromure de fer et d'ethylène analogue à celle décrite par Kachler pour le chlorure; le composé a la formule $C^4H^4,2FeBr,4HO$.

Sesquibromure de fer. — On l'obtient en employant un excès de brome dans les préparations du protobromure de fer. Il est très avide d'eau, et la solution d'une couleur brun foncé se décompose lorsqu'on la concentre à l'air. Il se dépose un oxybromure et il se dégage de l'acide bromhydrique, on l'obtient en dissolution par l'action du brome sur le fer en présence de l'eau.

Oxybromure de fer. — Le perbromure de fer dissout l'hydrate gélatineux de sesquioxyde aussi facilement que le perchlorure. M. Béchamp a analysé la dissolution à diverses époques. Au bout de trois mois, en hiver, elle contenait le composé

$$Fe^2Br^3,14Fe^2O^3.$$

Les dissolutions des oxybromures sont d'un rouge aussi foncé et possèdent un pouvoir colorant aussi considérable que les oxychlorures.

(1) *Zeitschr. f. Chem.*, VI, 419.

IODURES

Protoiodure de fer. — Quand on fait un mélange d'iode et de fer et qu'on le chauffe au rouge, il se forme de l'iodure ferreux avec dégagement de chaleur. La réaction se fait beaucoup mieux en présence d'une petite quantité d'eau; on obtient alors une dissolution très oxydable que l'on ne peut concentrer que dans un courant d'hydrogène. Quand on le prépare au moyen de l'iode et du fer, on met en général un excès d'iode afin de préserver l'iodure de l'action de l'air; cet iode en excès paraît former une combinaison instable avec le protoiodure : car, pendant le refroidissement, il arrive un moment où des vapeurs abondantes d'iode se dégagent; le composé restant est du protoiodure blanc.

Il est déliquescent et sa solution laisse déposer un hydrate ayant pour formule :

$$FeI4HO.$$

Cet hydrate est d'un vert pâle, tandis que l'iodure anhydre est blanc; la moindre humidité suffit pour lui faire prendre une teinte verte.

Le protoiodure de fer dissout facilement un excès d'iode et si l'on ajoute 1 équivalent d'iode à 3 d'iodure, on obtient une solution brune qui, traitée par du carbonate de potasse, donne de l'iodure de potassium et de l'hydrate d'oxyde magnétique, ce qui peut faire penser que la dissolution dont nous avons parlé peut être un iodure ferrosoferrique.

On emploie avantageusement le protoiodure de fer pour préparer les iodures alcalins; il suffit de le précipiter par un carbonate alcalin; il se forme par double décomposition du carbonate de protoxyde de fer et un iodure alcalin.

Il est aussi employé en médecine.

Iodure ferrique. — C'est un composé mal connu dont l'existence repose sur le fait suivant : l'hydrate de sesquioxyde de fer se dissout dans l'acide iodhydrique en donnant une solution brune; mais on n'a pu le faire cristalliser.

Nous avons vu précédemment que le protoiodure de fer au rouge paraissait dissoudre de l'iode, qu'il dégageait ensuite à une température plus basse; cette remarque tend aussi à démontrer l'existence d'un composé plus iodé.

AZOTURES DE FER

Ces combinaisons sont difficiles à produire, aussi l'accord est-il loin d'être parfait, entre les chimistes, sur ces composés; voici les principaux faits que l'on a observés.

Quand on décompose le gaz ammoniac sec par des fils de fer chauffés au rouge il se produit, suivant les auteurs, ou bien une simple décomposition de l'ammoniaque en ses éléments et le fer ne change pas de poids tout en devenant plus cassant, ou

bien le fer augmente de poids en absorbant de l'azote, cette augmentation de poids pouvant aller jusqu'à 12 ou 13 pour 100 du poids du fer mis en expérience. Les divergences d'opinion que l'on rencontre à cet égard tiennent probablement à la température à laquelle l'expérience a été faite. L'augmentation du poids dont nous avons parlé correspondrait à la formule $AzFe^4$ analogue à celle de l'ammonium.

A la température ordinaire, on a remarqué que certains fers très divisés comme ceux qui proviennent de la réduction de l'oxalate ferreux ou du sesquioxyde de fer par l'hydrogène absorbaient une petite quantité d'azote, environ 2 pour 100 [Briegleb et Geuther, Rogstadius.]

Lorsque l'on emploie, au lieu d'azote, du gaz ammoniac sec, le fer métallique provenant de la réduction de l'oxalate, étant chauffé légèrement, se convertit en une masse noire dont la composition est $AzFe^3$.

Les diverses formules données par les auteurs sont différentes, ce que l'on comprend facilement par la difficulté que l'on éprouve à séparer les azotures que l'on forme de l'excès de fer qu'ils peuvent contenir ; quoi qu'il en soit, la formule est, d'après M. Fremy, $AzFe^5$, $AzFe^4$, d'après Stalhschmidt, $AzFe^6$ d'après Rogstadius ; ce chimiste indique d'ailleurs l'existence d'un autre composé plus azoté, répondant à la formule $AzFe^3$. Ce composé dégage la moitié de son azote quand on le chauffe.

Un procédé commode pour obtenir l'azoture de fer consiste à faire passer un courant de gaz ammoniac sec sur du protochlorure de fer anhydre ; on chauffe vers le rouge ; il se forme du chlorure d'ammonium, de l'azoture de fer et un composé mal connu qui se dédouble en présence de l'eau en sesquioxyde de fer et ammoniaque.

Quand on chauffe l'azoture de fer, il brûle facilement au contact de l'air ; dans un gaz inerte il perd peu à peu son azote, mais les dernières portions ne s'en vont que très lentement. Cet azoture se décompose par la vapeur d'eau au rouge, en donnant de l'oxyde salin et de l'ammoniaque ; à 100 degrés la décomposition est très lente ; chauffé dans un courant d'hydrogène, il se dégage de l'ammoniac.

On a beaucoup discuté la question de savoir si la présence de l'azote était une condition nécessaire de la formation de l'acier ; sans discuter ici cette question, on peut remarquer que l'azote de l'acier paraît être combiné sous une forme spéciale, (carbazoture, suivant M. Fremy), car dans un courant d'hydrogène l'acier ne donne pas d'ammoniaque comme le font les azotures de fer.

Les acides décomposent l'azoture de fer en formant un sel ferreux et en dégageant de l'azote, ou bien en transformant celui-ci en ammoniaque, puis en sel ammoniacal.

Silvestri (1) a décrit un composé répondant à la formule Fe^5Az ; ce sont des dépôts d'un éclat argentin trouvés dans certaines laves de l'Etna. On peut reproduire ce corps artificiellement en chauffant de la lave, d'abord dans un courant d'acide chlorhydrique, puis dans un courant de gaz ammoniac.

Silvestri propose pour ce composé le nom de siderazote ; il lui attribue une importance considérable dans les phénomènes volcaniques.

La lave peut avoir la propriété d'absorber l'azote à certaines températures et de former ainsi le chlorure d'ammonium que l'on rencontre si abondamment dans les

(1) *Pogg.*, CLVII, 165.

fumaroles des volcans. La décomposition de ce chlorure d'ammonium en présence des laves ferrugineuses peut expliquer la présence de l'hydrogène dans les gaz des volcans.

Ammoniure de fer. — On désigne sous ce nom un composé mal connu qui n'est qu'un azoture suivant certains chimistes.

On l'obtient en électrolysant un mélange d'un sel de protoxyde de fer et de chlorhydrate d'ammoniaque ; c'est une couche d'un beau poli lorsque le courant est faible ; s'il est plus fort, le dépôt devient spongieux. D'après Kraemer (1) ce dépôt n'est qu'un azoture contenant 1,5 pour 100 d'azote. Meidinger (2) considère ce dépôt comme un alliage de fer et d'ammonium : ce dépôt lorsqu'il est sec répand l'odeur de l'ammoniaque ; lorsqu'on le met dans de l'eau bouillante il dégage de l'hydrogène.

PHOSPHURES DE FER

On a décrit un certain nombre de phosphures, mais d'après Freese (3) il n'y en a que trois qui aient une composition bien définie. Nous allons les décrire d'après lui et nous ajouterons ensuite ce qui a été dit pour les autres.

Ces trois phosphures ont pour composition :

$$Fe^3Ph^2, \quad Fe^2Ph \quad \text{et} \quad Fe^4Ph.$$

Les phosphures de fer ne sont pas magnétiques et sont à peu près infusibles. L'acide chlorhydrique ne les attaque pas à froid ; l'acide azotique et l'eau régale les oxydent à la température ordinaire ; il en est de même de l'acide sulfurique chaud qui se transforme simultanément en acide sulfureux ; ils sont lentement attaqués par l'acide chlorhydrique étendu et bouillant ; dans ce cas, les 3/8 du phosphore passent à l'état d'acide phosphorique, et les 5/8 restant sont à l'état de phosphure d'hydrogène PhH^3.

Le composé Fe^3Ph^2, obtenu par Rose dans l'action du phosphore sur les pyrites de fer, peut être aussi préparé en chauffant du fer finement pulvérisé avec du chlorure ferreux anhydre, ou en faisant passer du phosphure d'hydrogène sur du sulfure de fer magnétique. Ce phosphure constitue une poudre d'un gris bleuâtre de densité 5,04 ; inaltérable à l'air à la température ordinaire, il brûle quand on le chauffe, en donnant de l'acide phosphorique dont une partie reste à l'état de phosphate ferrosoferrique. Quand on le chauffe dans l'hydrogène ou l'oxyde de carbone, il perd une partie de son phosphore et paraît se transformer en Fe^2Ph.

Le phosphore Fe^2Ph s'obtient en chauffant du protosulfure de fer dans un courant d'hydrogène phosphoré ; la réaction est très lente, elle se fait selon la formule

$$2FeS + PhH^3 = Fe^2Ph + 2HS + H.$$

(1) *Archiv. pharm.* (2), CV, 284.
(2) *Dengl. polyt. J.*, CLXIII, 283.
(3) Freese, *Pogg.*, CXXXII, 225.

On peut aussi faire passer sur de l'oxyde de fer chauffé au rouge un mélange d'hydrogène et de vapeur de phosphore.

Par l'action de l'hydrogène phosphoré sur le trichlorure de fer, on obtient aussi le même composé ; c'est une masse cristalline de couleur noire.

Ce phosphure, chauffé à l'air, brûle avec une flamme brillante et il se forme du phosphate ferrosoferrique sans dégagement de phosphore.

L'iode ne le décompose pas ; les acides azotique et chlorhydrique sont aussi sans action.

Le phosphore Fe^4Ph s'obtient dans un grand nombre de réactions, mais il est alors plus ou moins pur et sa composition est alors un peu variable. Pour l'avoir pur, Freese conseille de traiter 7 parties de phosphate ferrique anhydre par 1 partie de noir fumée dans un creuset de terre que l'on chauffe au rouge blanc pendant plusieurs heures. Il est bon d'ajouter un peu de sel marin dans le creuset, au-dessus du mélange pour le protéger de l'action oxydante de l'air. La masse que l'on obtient ainsi est ensuite traitée par de l'acide chlorhydrique étendue pour dissoudre les matières étrangères et il reste une poudre grise cristalline non magnétique dont la densité est de 5,74. Ce corps, chauffé dans une atmosphère d'hydrogène, d'oxyde de carbone ou d'acide carbonique, n'éprouve aucune altération. Freese pense d'après la stabilité de ce corps que le phosphore existant dans le fer impur s'y trouve à l'état de phosphure Fe^4Ph.

Phosphure Fe^6Ph. — Ce composé s'obtient lorsque l'on chauffe sous une couche de borax, pour préserver de l'action de l'air, le phosphure Fe^2Ph [Hvolesf] et probablement tous les phosphures plus riches en phosphore que le composé Fe^6Ph. Ce phosphure a pour densité 6,28 ; il est cassant, magnétique et plus fusible que la plupart des autres phosphures de fer.

Phosphure Fe^5Ph. — On obtient un phosphure ayant à peu près cette composition quand on chauffe dans un haut fourneau un minerai de fer avec du phosphate de chaux naturel. Ce sont des prismes doués de l'éclat métallique ; on les utilise dans la fabrication du phosphate de soude ; mais ce n'est pas un composé bien défini, sa teneur en phosphore variant entre 15 et 20 pour 100.

Phosphure Fe^3Ph. — Schenk a décrit un composé ayant cette formule. Il l'obtient par l'action du phosphore sur un mélange de potasse et de sulfate de fer, ou si l'on veut par l'action du phosphure d'hydrogène dit naissant sur le sulfate de fer. L'hydrate ferreux qui est formé simultanément prend une teinte de plus en plus foncée. Le précipité obtenu est ensuite lavé par de la potasse bouillante pour enlever l'excès de phosphore, puis avec de l'acide chlorhydrique bouillant pour enlever l'oxyde de fer ; il faut sécher dans un gaz inerte, car il s'enflamme au dessous de 100 degrés.

Phosphure Fe^8Ph^3. — D'après Struve, lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sur du phosphate ferrique, on obtient du phosphure de fer sous forme d'une masse grise ; il est nécessaire de chauffer jusqu'au rouge blanc parce que à une température moins élevée il y a seulement réduction du phosphate en pyro-

phosphate. Le phosphure ainsi obtenu qui correspond à la formule Fe^8Ph^3 n'est attaqué par l'acide chlorhydrique que très lentement ; il se forme à la fois du phosphure d'hydrogène et de l'acide phosphorique.

Phosphure $FePh^4$.— Ce composé a été obtenu en chauffant du fil de fer dans un courant de vapeur de phosphore ; il offre à l'intérieur de sa masse des cristaux orthorhombiques ; ils sont très magnétiques ; ils fondent assez facilement (Sidot).

ARSÉNIURES DE FER

L'arsenic se combine au fer suivant plusieurs proportions. Ces arséniures ont été peu étudiés excepté ceux que l'on rencontre dans la nature. On les obtient artificiellement en traitant directement le fer par l'arsenic, comme l'on fait pour les sulfures de fer. Outre cette combinaison, on connaît un sulfoarséniure de fer, combinaison de sulfure et d'arséniure de fer (mispickel).

ÉTAT NATUREL. **Fer arsenical** (1). — Mohs a reconnu qu'un certain nombre des cristaux, désignés sous le nom de fer arsenical, et notamment ceux de Reichenstein, se présentaient en prismes sous l'angle de 122° 17′, au lieu de celui de 111° 12′, caractéristique de cette espèce. Pour distinguer les cristaux de Reichenstein de ceux de Cornouailles, ce savant minéralogiste leur a donné le nom de fer arsenical axotome. L'analyse qu'Hoffmann a faite de ces cristaux ayant constaté qu'ils sont essentiellement composés de fer et d'arsenic, et qu'ils n'admettent qu'une faible quantité de soufre en mélange, il est convenable d'adopter le nom de mispickel pour l'ancien fer arsenical de Hauy, et de désigner le fer axotome de Mohs par l'expression de fer arsenical.

Les cristaux de fer arsenical, notamment ceux qui proviennent de Löling, près d'Hultenberg en Carenthie, de Reichenstein en Silésie et de Schlasming en Styrie, admettent un clivage très facile parallèlement à la base du prisme. Il est tellement facile pour les cristaux de Reichenstein, qu'on voit des lames d'accroissement aussi prononcées que dans le diamant. La pesanteur spécifique, de 7,22, est notablement plus considérable que celle du fer arsenical ordinaire.

Mispickel (2). — Ce minéral, qui contient du fer, de l'arsenic et du soufre, a été décrit par Hauy sous le nom de fer arsenical.

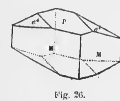


Fig. 26.

Le mispickel est très fréquemment associé aux minerais d'étain et de cuivre, il se trouve en cristaux et en masses amorphes. Sa couleur est le blanc d'argent ou le blanc d'étain, généralement un peu grisâtre. Il possède l'éclat métallique. Sa cassure est inégale et granulaire ; sa dureté est de 5,5 ; il étincelle sous le briquet et développe une odeur d'ail par le choc. Sa pesanteur spécifique est 6,12.

(1) Dufrénoy, *Minéralogie*, t. II, p. 558.
(2) Dufrénoy, *Minéralogie*, t. II, p. 555.

Fusible au chalumeau, il donne des vapeurs abondantes, une odeur d'ail prononcée, et un bouton attirable à l'aimant. Dans le tube, il se sublime du sulfure d'arsenic. Il est soluble dans l'acide nitrique, en laissant un résidu blanchâtre.

Les cristaux de mispickel dérivent d'un prisme rhomboïdal droit, sous l'angle de 111° 12', dans lequel le rapport d'un des côtés de la base à la hauteur est à peu près celui des nombres 100 : 99. La forme primitive est fort abondante; elle porte ordinairement sur la base des stries parallèles à la petite diagonale, qui sont pour ainsi dire le passage aux formes données par un biseau très obtus e^4, placé sur les angles aigus.

CARBURES DE FER

Les combinaisons du carbone et du fer offrent le plus grand intérêt au point de vue industriel, elles constituent les fontes, aciers et fers du commerce. Les propriétés de ces divers *métaux* dépendent de leur richesse en carbone qui décroît depuis la fonte, jusqu'au fer ordinaire qui en contient très peu. Néanmoins, le carbone n'est pas le seul corps qui modifie ainsi les propriété du fer, d'autres métalloïdes et certains métaux voisins des métalloïdes jouent un tel rôle dans la fabrication actuelle des aciers que nous nous bornons à décrire ici les composés plus ou moins bien définis que l'on a décrit sous le nom de carbures; nous étudierons vers la fin de cet article les fontes et les aciers surtout au point de vue chimique, en renvoyant le lecteur à l'article sur la métallurgie du fer.

Carbure Fe^8C. — D'après Gurlt, on le rencontre assez souvent cristallisé en octaèdres dans la fonte grise; sa densité est 7,15; il est gris; sa composition a été faite sur un échantillon contenant outre le fer et le carbone combiné, du graphite, du silicium (0,26 pour 100), du soufre (0,24 pour 100), et du phosphore. Pour le calcul de l'analyse, on a rapporté les proportions de fer et de carbone au métal supposé exempt de silicium, de soufre et de prosphore. Gurlt a ainsi obtenu des nombres se rapprochant beaucoup de la formule Fe^8C.

	Trouvé.	Calculé.
Fe................................	97,46	97,39
C..................................	2,54	2,61
	100,00	100,00

Carbure Fe^4C. — Ce composé a été obtenu en fondant du fer ou de l'acier bien divisé avec une fois au moins son poids de charbon; on obtient ainsi une masse fusible, assez fragile pour qu'on puisse la pulvériser au mortier [Faraday et Stodart].

Carbure FeC. — Berthier a obtenu un composé répondant à cette formule par l'action du brome ou de l'iode en quantité insuffisante sur de la fonte.

Carbure Fe^2C^3. — On l'obtient en calcinant en vase clos du bleu de Prusse; la poudre noire qui forme le résidu est pyrophorique. Elle brûle en donnant de l'acide carbonique et du sesquioxyde de fer. Cette matière devrait être considérée,

d'après Robiquet, plutôt comme un mélange que comme une combinaison; la facile altération de ce corps par l'eau est une des preuves données par Robiquet.

Carbure FeC^2. — Ce composé s'obtient par un procédé analogue en partant de l'acide ferrocyanhydrique ou du ferrocyanure d'ammonium. C'est une poudre noire brûlant facilement à l'air; quand on la chauffe dans un courant d'azote, elle devient incandescente en paraissant changer d'état.

Carbure FeC^3. — Ce carbure aurait été obtenu en même temps que du graphite par l'action des acides étendus, ou de l'eau de mer sur de l'acier ou de la fonte grise; c'est une masse analogue au graphite, mais magnétique [Karsten].

BORURES DE FER

M. Fremy a obtenu du borure de fer cristallisé en faisant passer un courant de chlorure de bore sur du fer chauffé au rouge.

Arfvedson a obtenu du borure de fer en réduisant le borate de fer par l'hydrogène; il se dissout dans les acides en dégageant de l'hydrogène; l'eau le décompose à l'ébullition, il se forme de l'acide borique et il se dégage de l'hydrogène. C'est un corps très dur et aussi blanc que l'argent.

Borure double de fer et de potassium. — Quand on chauffe au rouge blanc du bore, du potassium et du fer, ces corps se combinent en donnant un composé noirâtre, d'aspect métallique, faisant effervescence avec l'eau; ce composé traité par l'acide chlorhydrique donne du protoxyde de fer et de l'acide borique [H. Davy].

SILICIURES DE FER

Les combinaisons du silicium et du fer sont plus ou moins bien définies; les produits que l'on obtient dans les divers procédés indiqués ressemblent plus à des alliages qu'à des combinaisons définies.

Si l'on fond du fer pur dans un creuset de terre, il se charge de silicium aux dépens du creuset : un alliage ainsi formé et contenant 0,54 pour 100 de silicium est moins ductile et moins malléable que le fer pur [Boussingault *Ann. chim., phys.*, XVI, 15].

On peut aussi obtenir une combinaison de ces deux corps en décomposant le chlorure de silicium par du fer au rouge; le fer se charge peu à peu de silicium, et si l'on prolonge l'opération suffisamment, le siliciure produit se volatilise et se dépose en petits cristaux contenant environ 33 parties de silicium pour 67 de fer, ce qui correspond sensiblement à la formule FeSi. Ce sont de petits octaèdres très durs, de couleur jaune grisâtre. Ils sont insolubles dans l'eau régale, mais ils sont attaqués par la potasse fondue [Fremy].

Lorsque l'on fond ensemble un mélange de 60 grammes d'hydrofluosicate de soude (1), de 20 grammes de sodium, de 22 grammes d'acier et de 60 grammes de zinc avec du sel marin, on obtient une masse composée de lamelles fragiles, faiblement magnétiques, et contenant environ 10 pour 100 de silicium; sa densité est de 7,018 à 17 degrés. L'acide chlorhydrique concentré est sans action. On obtient un autre composé de fer et de silicium en maintenant au rouge pendant deux ou trois heures, un mélange de 40 grammes de fer, 150 grammes de sel ammoniac, 80 grammes de sel marin, 5 grammes de silicium, 25 grammes de sodium, 25 grammes de spath fluor. La masse ainsi obtenue contient 20,29 pour 100 de silicium et 79,71 pour 100 de fer. La densité est 6,611. En dissolvant une grande quantité de ce corps dans de l'acide fluorhydrique étendu, on obtient un résidu cristallisé contenant à peu près autant de fer que de silicium.

On a obtenu, enfin, un troisième composé en chauffant à la température de fusion du nickel un mélange de 60 grammes de fer, 60 grammes d'hydrofluosicate de soude, de 45 grammes de sodium. Le culot produit dans cette réaction contient 30,86 pour 100 de silicium et 69,14 pour 100 de fer; sa densité est de 6,359; il est faiblement magnétique, il paraît répondre à un mélange.

SELS DE FER

SELS A ACIDES DE LA FAMILLE DU SOUFRE

Hyposulfite de protoxyde de fer. — Lorsqu'on met en contact du fer et une dissolution d'acide sulfureux, il se forme un mélange de sulfite et d'hyposulfite de fer; on doit éviter dans cette préparation l'accès de l'air dans les appareils. Aucun gaz ne se dégage pendant la réaction. Les alcalis et le ferrocyanure de potassium donnent avec cette solution un précipité blanc. Lorsque l'on évapore et que l'on refroidit la solution, toujours à l'abri du contact de l'air, le sulfite ferreux se dépose d'abord, puis dans l'eau mère évaporée dans le vide il se forme de petits cristaux d'hyposulfite; ils contiennent en général comme impuretés du soufre et du sulfate de fer.

D'après Köne, on peut séparer dans la liqueur précédente le sulfite de l'hyposulfite au moyen de l'alcool dans lequel ce dernier corps est beaucoup plus soluble que le premier. On peut aussi, d'après Rammelsberg, précipiter le sulfate de protoxyde de fer par l'hyposulfite de baryte. On obtient ainsi de petits cristaux verts mélangés d'un sulfate de fer basique.

Sulfite de protoxyde de fer. — Nous avons vu que lorsque l'on prépare

(1) Hahn, *Ann. chim. pharm.*, CXXIX, 57.

de l'hyposulfite de fer par l'action du fer sur l'acide sulfureux, on obtenait une liqueur qui contenait à la fois du sulfite et de l'hyposulfite de fer. Lorsque l'on concentre la liqueur, le premier se dépose d'abord. Quand on chauffe ce corps, il dégage de l'acide sulfureux et de l'eau; il s'oxyde facilement à l'air lorsqu'il est humide; il est peu soluble dans l'eau; il l'est davantage quand elle contient aussi de l'acide sulfureux. D'après Fordos et Gélis sa composition est représenté par la formule

$$FeOSO^2 3HO.$$

Sulfite de sesquioxyde de fer. — Lorsque l'on dissout de l'hydrate de sesquioxyde de fer dans une dissolution d'acide sulfureux, la liqueur se colore d'abord en rouge; elle se décolore ensuite assez rapidement par suite de la formation du sulfate de protoxyde. Les sulfites alcalins donnent avec les sels de peroxyde de fer une coloration d'un rouge foncé qui ne tarde pas à disparaître lorsque l'on chauffe; à froid, elle disparaît plus lentement. D'après Köne, on peut obtenir un sulfite défini, ayant pour composition $Fe^2O^3,SO^2,7HO$, en évaporant à la chaleur l'excès d'acide sulfureux employé dans la première préparation et laissant pendant quelques jours la solution à l'air; il se forme un précipité brun qui a la composition précédente.

Hyposulfate de protoxyde de fer. — On l'obtient en précipitant une solution d'hyposulfate de baryte par une quantité exactement équivalente de sulfate de protoxyde de fer; la liqueur filtrée cristallise par évaporation spontanée en petits prismes d'un vert bleuâtre; au contact de l'air, ils brunissent à la longue. Ces cristaux ont pour composition $FeO,S^2O^5,5HO$. Ce composé est assez soluble dans l'eau.

Hyposulfate de sesquioxyde de fer. — C'est une poudre d'un rouge brun que l'on obtient en traitant de l'hydrate de sesquioxyde de fer par de l'acide hyposulfurique, sa composition est représentée d'après Heeren par la formule

$$8Fe^2O^3,S^2O^5,20HO.$$

SULFATES

Sulfate ferreux. — Ce sel, appelé autrefois couperose verte, est un des sels de fer les plus importants; il se forme dans les mines par l'oxydation du sulfure de fer. On l'obtient en dissolvant du fer dans de l'acide sulfurique étendu. Avec l'acide sulfurique concentré la réaction est plus lente, surtout à la température ordinaire. A chaud il se forme du sulfate de fer avec dégagement d'acide sulfureux. Le sulfate préparé industriellement contient souvent du cuivre, du zinc, de l'étain, du manganèse, de l'alumine, de la magnésie et de la chaux.

Le sulfate de fer s'oxyde facilement à l'air, aussi dans la préparation de ce corps, lorsque l'on veut l'obtenir exempt de sulfate de sesquioxyde, il faut avoir soin d'empêcher l'accès de l'air dans les appareils.

Les cristaux de sulfate de fer obtenus de cette façon contiennent en général 7 équivalents d'eau; lorsqu'on les chauffe ils perdent leur eau en donnant une poudre blanche; à 100 degrés ils perdent seulement 6HO, le dernier équivalent ne partant que vers 300 degrés; à une plus haute température elle est elle-même décomposée en acide sulfureux et sulfate Fe^2O^3,SO^3 et, si la température est suffisante, le sulfate ferrique est détruit et il ne reste que du sesquioxyde de fer; l'acide sulfurique distille.

Chauffé avec du charbon, le sulfate de fer se décompose en acide sulfureux et acide carbonique.

Le sulfate ferreux s'oxyde facilement à l'air; on a conseillé d'ajouter à la solution avant qu'elle ne cristallise une petite quantité de gomme ou de glucose; ces matières agissent probablement en réduisant le sulfate de peroxyde qui pourrait se former.

Le sulfate de protoxyde de fer se disssout dans l'eau :

100 parties de sulfate à 7 équivalents se dissolvent

Dans 164	parties d'eau à	....	10 degrés
— 143	—	....	15 —
— 87	—	....	24 —
— 66	—	....	43 —
— 38	—	....	60 —
— 27	—	....	90 —
— 30	—	....	100 —

Il est à peu près insoluble dans l'alcool concentré; il l'est tout à fait dans l'acide acétique cristalisable, l'alcool à 50 degrés en dissout environ 3 grammes par litre. Quand on ajoute de l'alcool à une solution de sulfate de fer, celui-ci se précipite en grande partie; il contient alors 7 équivalents d'eau comme le sulfate cristalisé.

Sulfate ferreux et bioyxde d'azote. — Le sulfate de protoxyde de fer absorbe le bioxyde d'azote en formant avec lui une véritable combinaison; la solution, de verte devient brune, et c'est probablement à la même cause que l'on doit attribuer la coloration brune que prennent les cristaux de sulfate de fer imbibés d'acide sulfurique quand on les met au contact d'un azotate. Pour isoler cette combinaison, on ne peut évaporer la solution, même dans le vide, sans que le bioxyde d'azote se dégage. Pour l'obtenir cristallisée, on traite la solution brune à la température ordinaire par de l'alcool jusqu'à ce que le précipité cesse de se redissoudre; la solution cristallise alors si on la refroidit avec de la glace; on obtient aussi de petits cristaux bruns facilement altérables à l'air. Si on ajoute un excès d'alcool on obtient un précipité brun au lieu de cristaux.

Hydrate à 1 équivalent d'eau. — On l'obtient en chauffant vers 140 degrés l'hydrate ordinaire à 7 équivalents; il perd son eau à 280 degrés, d'après Mitscherlich.

Hydrate à 2 équivalents. — D'après Bonsdorff, on obtient ce composé en traitant une solution saturée de sulfate de fer par de l'acide sulfurique, ajouté peu à peu pour éviter une trop grande élévation de température, jusqu'à ce que la

densité de la liqueur soit devenue 1,33; on laisse alors le liquide s'évaporer en présence de l'acide sulfurique; du sulfate à 7 équivalents cristallise d'abord, puis du sulfate à 4 équivalents, enfin un sulfate acide $2FeO,3SO^3$(?). Le sel à 2 équivalents se dépose le dernier.

Hydrate à 3 équivalents. — Quand on dissout du sulfate ferreux dans de l'acide chlorhydrique à chaud, on obtient par refroidissement des cristaux à 7 équivalents et des cristaux à 3; on peut aussi les obtenir en évaporant une solution de sulfate de fer fortement acidulée par de l'acide sulfurique; il se dépose alors sous forme d'une croûte blanche.

Hydrate à 4 équivalents. — On l'obtient en faisant cristalliser une solution de sulfate de fer à 80 degrés. On l'obtient aussi dans la préparation de l'hydrate à 2 équivalents.

Hydrate à 6 équivalents. — On l'obtient lorsque l'on traite une solution de sulfate ferreux dans l'acide chlorhydrique concentré et que l'on fait en même temps passer dans la solution un courant de gaz acide chlorhydrique; le sulfate est partiellement transformé en chlorure salin Fe^3Cl^4 qui cristallise; les eaux mères laissent déposer des cristaux d'hydrate à 6 équivalents d'eau.

Hydrate à 7 équivalents. — C'est le sulfate de fer qui cristallise à la température ordinaire dans les solutions aqueuses; il est d'un bleu verdâtre; il cristallise dans le système du prisme oblique.

Il se présente le plus souvent sous l'une ou l'autre des trois formes suivantes (*fig.* 27, 28, 29).

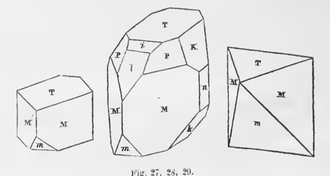


Fig. 27, 28, 29.

Quand on le chauffe, il fond dans son eau de cristallisation. Les cristaux obtenus au moyen d'une solution contenant un excès d'acide paraissent résister davantage à l'oxydation par l'air.

Sulfate acide de protoxyde de fer ($2FeO3SO^37HO$). — On l'obtient, d'après Bonusdorff, dans la préparation de l'hydrate à 2 équivalents par l'addition d'acide sulfurique à une solution saturée de sulfate de fer (Voir plus haut).

Ce sont des cristaux à peine colorés, en petites lamelles, très peu solubles dans l'eau ; ils contiennent :

28,38 pour 100 de protoxyde de fer ;
45,42 — d'acide sulfurique ;
25,97 — d'eau.

Sulfate acide de protoxyde de fer (FeO_2SO^3). — C'est une poudre blanche cristalline que l'on obtient en ajoutant à une solution saturée de sulfate ferreux 9 fois son volume d'acide sulfurique.

SULFATES DOUBLES

Sulfate de protoxyde de fer et d'ammoniaque. — On l'obtient en faisant cristalliser un mélange des deux sels à équivalents égaux ; on peut aussi traiter une solution saturée de sulfate de protoxyde de fer par une solution concentrée de sel ammoniac ; il se forme à la fois un chlorure double et un sulfate double ; ce dernier, moins soluble, cristallise le premier. Sa formule est :

$$FeO,SO^3 + AzH^4O,SO^3 + 6HO.$$

Ce sont des cristaux transparents d'un vert pâle, isomorphes du sulfate de magnésie et d'ammoniaque. Leur densité est 1,815. L'acide chlorhydrique concentré le décompose en chlorure ferrico-ammonique.

Sulfate de protoxyde de fer et de potasse. — Ce sel qui a pour composition FeO,SO^3+KOSO^3+6HO s'obtient en dissolvant du fer dans du bisulfate de potasse. Ce sont des cristaux verdâtres, de forme semblable au sel précédent. Leur densité est 2,189. Cristallisé à la température ordinaire, il contient 6 équivalents d'eau ; en présence d'un excès d'acide, il n'en contient que 4, et lorsque les cristaux se déposent à 60 degrés, ils ne contiennent que 2 équivalents d'eau.

Sulfate de protoxyde de fer et de soude. — Il est moins stable que les précédents. Pour que les deux sulfates cristallisent ensemble, il faut que la cristallisation s'opère au-dessus de 55 degrés. On obtient alors des cristaux clinorhombiques contenant 4 équivalents d'eau. On peut aussi, d'après Billtz, traiter un mélange des deux sulfates par 1/50 d'acide sulfurique.

Sulfate de protoxyde de fer et de zinc. — Les deux sulfates cristallisent ensemble et la forme des cristaux se rapproche de celle du sulfate de fer lorsqu'il y a au moins 15 pour 100 de ce sulfate dans le mélange; s'il y en a moins, le sel résultant prend la forme du sulfate de zinc.

Sulfate de protoxyde de fer, de zinc et d'ammoniaque. — Ce sont des cristaux d'un vert pâle que l'on obtient par le mélange du sulfate ferreux

d'ammoniaque et du sulfate de zinc et d'ammoniaque. Sa composition correspond à la formule suivante :

$$FeO,ZnO,2AzH^3O,4So^3,12HO.$$

Sulfate double d'alumine et de protoxyde de fer. — On obtient l'alun $FeO,SO^3+Al^2O^3,3SO^3+24HO$ en mélangeant des solutions en proportions équivalentes de sulfate de protoxyde de fer et de sulfate d'alumine. Il est bon d'opérer en présence d'un grand excès d'acide sulfurique. On a trouvé ces cristaux dans la mine de mercure de Morsfeld.

Sulfates de sesquioxyde de fer. — On connaît diverses combinaisons du sesquioxyde de fer et de l'acide sulfurique ; elles sont plus basiques que le sulfate neutre qui répond à la formule $Fe^2O^3 3SO^3$. On les obtient en général par l'action des corps oxydants sur le sulfate de protoxyde de fer.

Sulfate $Fe^2O^3 3SO^3$. — Ce composé s'obtient par l'action de l'oxygène de l'air, ou par celle de l'acide azotique bouillant sur le sulfate de protoxyde de fer ; on évapore à sec pour chasser l'excès d'acide azotique et on reprend par l'eau ; il s'est formé un mélange de sulfate à 2 équivalents d'acide sulfurique et de sulfate à 3 équivalents ; ce sulfate est soluble, tandis que le premier ne l'est pas. On peut aussi ajouter d'avance au sulfate de protoxyde une quantité d'acide sulfurique égale à la moitié de celle qu'il contient ; il se transforme alors en sulfate $Fe^2O^3,3SO^3$.

La solution de ce sulfate s'obtient encore en traitant du sesquioxyde de fer ou un sulfate ferrique basique par de l'acide sulfurique étendu, en excès.

Cette dissolution se prend en masse quand on l'évapore. L'hydrate ainsi formé contient 10 équivalents d'eau comme la coquimbite [Bertels]. Quand la solution est peu concentrée, elle se trouble quand on la chauffe, et d'autant plus facilement qu'elle est plus étendue ; elle dépose alors un sulfate basique. Le tableau suivant, emprunté aux expériences de Scheerer, donne une idée de la température à laquelle cette décomposition se produit.

PARTIES D'EAU pour 1 de sel.	TEMPÉRATURE de décomposition.	RAPPORT DE L'OXYDE restant dissous à l'oxyde se précipitant.
100	95°	2/3
200	70	1/2
400	59	1/4
800	50	1/8
1000	47.5	1/10

Le sulfate ferrique hydraté est d'un brun foncé, anhydre ; il est blanc, insoluble dans l'acide sulfurique ; il se dissout lentement dans l'eau en s'hydratant. Un certain nombre de métaux ramènent le sulfate ferrique à l'état de sulfate ferreux ; le fer et les métaux analogues agissent de cette façon en mettant en liberté de l'hydro-

gène; avec l'argent, la réaction change de sens suivant la température; à 100 degrés l'argent le réduit et se transforme en sulfate, tandis qu'à la température ordinaire, le sulfate d'argent est réduit par le sulfate ferreux avec dépôt d'argent.

Traité par un carbonate alcalin, le sulfate ferrique donne, après quelque temps, un précipité stable de sulfate basique; si l'on précipite cette dissolution par l'alcool, on en sépare un sulfate double de sesquioxyde de fer et de potasse.

Voici, d'après Franz, la densité des solutions de sulfate ferrique de concentrations différentes.

Densités des solutions de sulfate ferrique.

QUANTITÉS de sulfate p. 100.	DENSITÉS.	QUANTITÉS de sulfate p. 100.	DENSITÉS.	QUANTITÉS de sulfate p. 100.	DENSITÉS.	QUANTITÉS de sulfate p. 100.	DENSITÉS.
2	1,0170	18	1,1624	34	1,3646	50	1,6148
4	1,0340	20	1,1826	36	1,3927	52	1,6508
6	1,0512	22	1,2066	38	1,4217	54	1,6868
8	1,0584	24	1,2306	40	1,4506	56	1,7241
10	1,0854	26	1,2559	42	1,4824	58	1,7623
12	1,1042	28	1,2825	44	1,5142	60	1,8006
14	1,1250	30	1,3090	46	1,5468		
16	1,1424	32	1,3368	48	1,5808		

Sulfate $Fe^2O^3 2SO^3$. — On obtient ce composé basique au moyen du sulfate normal en le neutralisant partiellement au moyen du carbonate de chaux jusqu'à ce que le précipité qui se forme tout d'abord et qui disparaît reste permanent; on filtre alors la liqueur qui contient en solution le sulfate $Fe^2O^3,2SO^3$. Si la réaction se fait à chaud le bisulfate formé est insoluble.

On peut aussi préparer ce corps en dissolvant dans du sulfate normal le sulfate $2Fe^2O^3$, SO^3; mais il ne s'en dissout pas assez pour transformer tout le sulfate normal. La dissolution de ce sulfate à 2 équivalents se transforme lorsqu'elle est abandonnée à elle-même en un mélange de sulfate basique $2Fe^2O^3,SO^3$ qui se dépose et de sulfate normal; mais cette décomposition est limitée par la réaction inverse. Ce sulfate forme des sels doubles avec les sulfates alcalins et il a pour ces sels une affinité plus grande que le sulfate normal car il déplace ce dernier dans les aluns.

On peut aussi faire digérer le sulfate normal avec de l'hydrate de sesquioxyde de fer.

Meister a décrit un hydrate de ce corps, provenant d'un mordant employé en teinture, qui s'était déposé sous forme de cristaux clinorhombiques; ils étaient peu solubles à froid, et ils se décomposaient à l'ébullition; cet hydrate contenait 15 équivalents d'eau; 12 seulement partaient à 110 degrés.

Sulfate $3Fe^2O^3,5SO^3$. — Ce composé s'obtient par l'action ménagée de l'acide azotique sur un mélange de sulfate de protoxyde de fer et d'acide sulfurique. Au début, il se dégage des vapeurs rutilantes; on ne doit ajouter l'acide azotique que peu à peu et lorsque les vapeurs ont cessé, on ajoute une nouvelle dose de sulfate

ferreux en poudre. On obtient ainsi une solution d'un rouge très foncé, peu stable en présence de l'eau; un excès d'eau le décompose en sel normal et sel basique [Monsel].

Sulfate $2Fe^2O^3,3SO^3$. — Ce sulfate se trouve dans la nature sous deux formes différentes, la copiapite et la fibroferrite. C'est aussi, d'après Wittstein, le produit qui se forme dans l'oxydation du sulfate de protoxyde de fer.

Sulfate Fe^2O^3,SO^3.—On l'obtient par un procédé analogue à celui qui donne le sulfate à 2 équivalents d'acide, mais on traite le sulfate normal par du carbonate de potasse au lieu de carbonate de chaux; il se forme un sulfate basique de sesquioxyde de fer et de potasse qui est décomposé à l'ébullition en donnant un précipité d'un jaune rougeâtre. Cette poudre contient 3 équivalents d'eau $Fe^2O^3,SO^3,3HO$ [Soubeiran].

Sulfate $2Fe^2O^3,SO^3$. — On l'obtient en précipitant le sulfate normal par une quantité d'ammoniaque insuffisante pour précipiter tout l'oxyde. Il se forme aussi dans l'oxydation à l'air du sulfate de protoxyde de fer; il se trouve dans la nature dans le voisinage de ce dernier corps. D'après Wittstein, le corps qui résulte de cette oxydation répond à la formule $2Fe^2O^3,3SO^3,8HO$. Il existe à l'état anhydre et à l'état d'hydrate à 6 équivalents; il est alors d'une teinte plus pâle que lorsqu'il ne contient pas d'eau [Berzelius, Soubeiran]. Il se forme aussi dans la décomposition du sulfate normal en présence de l'eau.

Sulfate $3Fe^2O^3,SO^3$. — C'est un corps qui se précipite quand on fait bouillir une solution assez étendue de sulfate normal; cette précipitation est plus facile en présence du sulfate de potasse. Séché à 100 degrés, il contient 4 équivalents d'eau (4,5, suivant Scheerer).

Sulfate $4Fe^2O^3,SO^3$. — Il s'obtient, d'après Anthon, en précipitant le sulfate normal par l'acétate de baryte; il se forme un dépôt de sulfate de baryte et des flocons jaunâtres que l'on sépare par lévigation,

Fe^2O^3 88,6 pour 100 SO^3 11,38.

Sulfate $6Fe^2O^3,SO^3$. — C'est un produit de la calcination de l'alun; c'est une masse brune insoluble dans l'eau et un peu soluble dans l'acide chlorhydrique chauffé. Elle contient 10 équivalents d'eau. La formule de ce corps serait, d'après Scheerer :

$$7Fe^2O^3,SO^3,7HO.$$

Sulfate $7Fe^2O^3,SO^3$. — Ce corps a été trouvé en Norvège, à Modum, sous forme d'une masse brune, elle contient 10 équivalents et demi d'eau; on l'obtiendrait, d'après Scheerer, dans la calcination de l'alun.

Sulfate basique de sesquioxyde de fer et d'ammoniaque. — Quand on expose à l'air une solution étendue d'azotate et de sulfate de fer, il se forme

un précipité couleur de rouille qui est un sulfate basique de sesquioxyde de fer et d'ammoniaque [Berzelius]. Quand on ajoute de l'ammoniaque à une solution de sulfate double de sesquioxyde de fer et d'ammoniaque, jusqu'à ce que le précipité commence à ne plus se redissoudre, on obtient une liqueur qui laisse déposer des cristaux transparents d'un brun jaunâtre [Maus. *Pogg.*, XI, 79].

La composition de ce sulfate répond à la formule

$$2(AzH^4O,SO^3) + Fe^2O^3,2SO^3, + HO.$$

Quand on mélange du sulfate d'ammoniaque et du sulfate ferrique normal, on obtient des cristaux octaédriques ou des cubo-octaèdres dont la densité est 1,712. Ce corps appartient à la famille des aluns comme le montre sa composition :

$$AzH^4O,SO^3 + Fe^2O^3,3SO^3 + 24HO.$$

Sulfate basique de sesquioxyde de fer et de soude. — Ce composé s'obtient par l'action des pyrites de fer sur l'alun de soude; on obtient une masse insoluble dans l'eau présentant la composition.

$$NaO,SO^3 + 4(Fe^2O^3,SO^3)9HO.$$

Sulfate double de sesquioxyde de fer et de potasse. — Cet alun s'obtient en mélangeant les solutions des deux sulfates et en faisant cristalliser la liqueur. Ce sont des octaèdres réguliers, incolores ou d'un violet très pâle. Quand on les chauffe fortement, ils se décomposent en acide sulfurique, sulfate ferrique normal, et sulfate $2(KO,SO^3) + Fe^2O^3,2SO^3$.

On connaît d'autres combinaisons du sulfate de potasse et du sulfate de sesquioxyde de fer :

Sulfate $KO,SO^3 + 3(2Fe^2O^3,3SO^3) + 18HO$. — Il s'obtient quand on traite par l'eau chaude le sulfate précédent résultant de la calcination de l'alun.

Sulfate $KO,SO^3 + 4(Fe^2O^3,SO^3) + 9HO$. — On le trouve dans la nature sous forme d'une masse jaunâtre ocreuse d'une densité voisine de 2,8.

Sulfate $2(KO,SO^3) + 3(Fe^2O^3,2SO^3) + 22HO$. — Quand on traite du sulfate de sesquioxyde de fer normal par du carbonate de potasse jusqu'à ce qu'il commence à se former un précipité permanent et que l'on précipite par l'alcool le liquide brun foncé ainsi obtenu, on recueille une masse orangée qu'on lave à l'alcool. L'eau la décompose en mettant en liberté le sulfate ferrique basique.

Sulfate $2(KO,SO^3) + (Fe^2O^3,2SO^3) + 6HO$. — On l'obtient par l'action de la potasse sur les dissolutions d'alun de fer. Ce sont des prismes à 6 pans, transparents, d'un brun jaunâtre. On peut aussi l'obtenir en ajoutant une solution bouillante de sulfate de potasse à une solution sursaturée de sulfate ferrique.

Sulfate de sesquioxyde de fer et d'alumine. — Quand on traite de l'hydrate d'alumine récemment précipité par une solution de sulfate ferrique nor-

mal, il se combine avec ce sulfate. La liqueur ne contient qu'une petite quantité d'alumine. Le dépôt formé, lavé à l'eau chaude, se dissout facilement dans l'acide sulfurique étendu; lavé avec de la potasse, il lui cède une grande partie de son alumine.

État naturel. — Le fer se trouve dans la nature combiné à l'acide sulfurique sous différentes formes, que nous allons passer en revue. La plupart du temps, ces sels proviennent de l'altération des pyrites de fer.

Fer sulfaté vert (1). — Ce sel se produit dans les mines par la décomposition des pyrites de fer. Très soluble dans l'eau, il ne se trouve presque jamais en cristaux; il est même rarement pur; constamment associé à d'autres sulfates, il se présente sous la forme d'efflorescences verdâtres, ou sous celle de filaments soyeux, qui ont reçu le nom d'alun de plume; il est alors le résultat d'un mélange de sulfate de fer et de sulfate d'alumine; plus fréquemment encore il imprègne des matières terreuses que l'on voit s'effleurir à l'air. Sa couleur verte et son goût styptique le font reconnaître immédiatement.

Fer sulfaté rouge (2). — Ce sel est un produit de la décomposition des pyrites. On l'a trouvé dans plusieurs localités, notamment dans la mine de cuivre de Fahlun, où il forme des dépôts à la fois sur le gypse et sur la pyrite de fer. Tantôt d'un rouge hyacinthe ou d'un jaune d'ocre, il est transparent et tendre. Il prend de l'éclat sous le couteau. Sa forme cristalline ordinaire est un prisme rhomboïdal oblique, dont l'angle obtus est de 119°66', et l'inclinaison des faces sur la base est de 113°37'. Les cristaux sont groupés sous forme botryoïde. Sa pesanteur spécifique est de 2,039. Il se dissout lentement dans l'eau. Il s'altère à l'air humide, mais il se conserve dans l'air sec.

Sa formule est:

$$FeOSO^3 + Fe^2O^3 2SO^3.$$

Coquimbite-Copiatite. — Ces noms ont été donnés à deux sulfates de fer trouvés dans les mines de cuivre de Copiapo, situées dans la province de Coquimbo, au Chili. Ils proviennent l'un et l'autre de la décomposition des pyrites de fer.

Le plus fréquemment, ils font partie des mêmes échantillons et sont adhérents l'un à l'autre. Ils sont l'un et l'autre des sulfates de peroxyde; il se pourrait qu'ils appartinssent à la même espèce, attendu qu'ils ont la même forme cristalline.

Coquimbite. — La coquimbite que Henri Rose a fait connaître est regardée par ce savant comme un sulfate neutre de peroxyde de fer; ce sel est à la fois en grains et cristallisé; les cristaux sont des prismes à six faces, surmontés d'un pointement à six faces placé sur les arêtes de la base. Les angles de ces cristaux sont P sur $b^1 = 151$ degrés, M sur $b^1 = 119$ degrés, b^1 sur $b^1 = 120°8'$. Il existe des clivages peu distincts parallèlement aux faces M. La coquimbite est blanche, ce qui l'a fait désigner par quelques personnes sous le nom de couperose blanche.

(1) Dufrénoy, t. II, p. 666.
(2) Dufrénoy. *Traité de Minéralogie*, t. II, p. 668.

Cependant elle passe au jaune et même au brun ; quelques échantillons ont une teinte violacée. Sa pesanteur spécifique est de 2, 1 ; elle a un goût fortement astringent, elle est soluble dans l'eau. La solution de coquimbite chauffée laisse déposer du peroxyde de fer. Sa composition est :

$$Fe^2O^3,3SO^3,9HO.$$

Copiapite. — La copiapite porte, par opposition avec la coquimbite, le nom de couperose jaune ; elle le doit à sa teinte jaune passant au brun ; elle se trouve en grains, en petites tables hexagonales et en masses fibreuses.

Laurence Smith (1) a représenté la composition de la coquimbite par la formule

$$Fe^2O^32SO^311HO.$$

Sa pesanteur spécifique est, d'après ce chimiste, de 1,84.

Prideaux a donné à la copiapite fibreuse qu'il a analysée, le nom de fibro ferrite.

Apatélite (2). — Meillet a désigné par ce nom un sulfate de fer recueilli dans les lignites d'Auteuil, et qui ressemble à la copiapite.

Pittizite. — Ce minéral, ordinairement brun, quelquefois de couleur très foncée, passant même à la couleur noire, à poussière jaune, à éclat résineux, présente des compositions différentes, qui ont donné lieu à des divisions en espèces. Beudant a séparé la pittizite de la sidéritine ; il considère la première comme composée exclusivement d'acide sulfurique, de peroxyde de fer et d'eau ; la seconde contient en outre de l'acide arsénique. A ces deux espèces, Breithaupt (3) en a ajouté une troisième, sous le nom de diadochite, dans laquelle l'acide sulfurique est allié à de l'acide phosphorique.

Les différentes analyses de ces substances ne donnent aucunes proportions fixes entre leurs parties composantes, et quand on étudie les caractères, et surtout le gisement de ces minéraux, on reconnaît qu'ils ne peuvent présenter des éléments en proportions déterminées, attendu qu'ils sont constamment le produit de décompositions. Ceux qui ne contiennent que de l'acide sulfurique, sont le résultat de la décomposition des pyrites ordinaires. La pittizite arsénifère est formée par les arséniosulfures. Quant à la diadochite, elle est le produit de l'altération de pyrites associées à des phosphates.

La pittizite est très tendre, fragile ; elle s'écrase entre les doigts et se brise même par la chaleur de la main ; elle donne beaucoup d'eau quand on la chauffe dans le tube, et laisse, dans la plupart des cas, une poussière rouge, qui devient attirable par une calcination plus prolongée. C'est un sulfate de fer basique.

(1) *Améric J.* (2), XVIII, p. 375
(2) *Annales des mines*, (4), t. III, p. 808.
(3) *Annales de Poggendorff*, vol. XXVII, p. 310.

TELLURITES, TELLURATES

Ces corps sont peu connus :

Tellurite ferreux. — Ce sont des flocons légers, d'un gris jaunâtre, que l'on obtient par double décomposition.

Tellurite ferrique. — Précipité jaune obtenu d'une façon analogue.

Tellurate ferreux. — Précipité blanc qui s'altère à l'air en deveuant d'abord verdâtre puis d'une couleur de rouille.

Tellurate ferrique. — Précipité jaune soluble daus un excès de sel ferrique employé.

Sulfotellurite ferreux. — Précipité noir.

Sulfotellurite ferrique. — Précipité brun facilement fusible [Berzelius].

SÉLÉNITES, SÉLÉNIATES

Sélénite de protoxyde de fer. — On l'obtient par double décomposition. C'est un précipité blanc, qui devient gris, puis jaune lorsqu'il reste exposé à l'air. L'acide chlorhydrique le décompose quand il est récemment précipité ; il se forme de l'acide sélénieux, du perchlorure de fer et une partie du sélénium est mise en liberté.

On obtient un composé plus acide en dissolvant le précédent dans l'acide sélénieux ; mais il ne tarde pas à se précipiter de nouveau (?) [Berzelius] ; il est peu soluble dans l'eau et sa solution, quand on la chauffe, donne un précipité brun composé de sélénite, de sesquioxyde de fer et de sélénium.

Sélénite de sesquioxyde de fer. — On obtient un sélénite ferrique en mettant l'un des corps suivants en contact avec de l'ammoniaque. On obtient ainsi une poudre insoluble dans l'eau, mais assez fine pour passer à travers les filtres. Sa compositiou (48 pour 100 de sesquioxyde de fer) répond à peu près à celle d'un sesquisélénite de sesquioxyde de fer.

On obtient, d'après Muspratt, un sélénite ayant pour formule $Fe^2O^3, 3SeO^2, 4HO$ par double décomposition. C'est un précipité blanc devenant jaune en séchant.

Quand on dissout du fer dans un excès d'acide sélénieux mêlé d'acide azotique, on obtient une liqueur qui cristallise par refroidissement en donnant de petites lamelles vert pistache. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans certains acides ; sa dissolution dans l'acide chlorhydrique est d'un jaune orangé. Quand on chauffe

ces cristaux ils perdent leur eau et deviennent noirs; mais par refroidissement leur couleur passe au rouge. Sa composition paraît répondre à la formule :

$$Fe^2O^3,6SeO^2 + Aq.$$

Sélénite de protoxyde de fer. — On obtient ce corps, d'après Wohlwill, en traitant de l'acide sélénique étendu par du fer. Il perd facilement son eau quand on le chauffe ; suivant la température de la cristallisation, il cristallise différemment, sa formule est :

$$FeOSeO^3,7HO.$$

Séléniate de sesquioxyde de fer. — On l'obtient par double décomposition ; il ressemble au sulfate ferrique et paraît donner comme lui des sels basiques.

SELS A ACIDES DE LA FAMILLE DU CHLORE

CHLORATES

Chlorate de protoxyde de fer. — Ce composé s'obtient par double décomposition entre le chlorate de baryte et le sulfate de protoxyde de fer. Il est assez instable, et à la température de l'ébullition il se transforme en perchlorure de fer et en chlorate de sesquioxyde de fer.

Chlorate de sesquioxyde de fer. — Ce sel est encore moins connu que le précédent ; il paraît se former dans l'action du chlore sur l'hydrate ferreux tenu en suspension dans l'eau ; il se forme aussi dans la décomposition par la chaleur du chlorate de protoxyde de fer.

Perchlorate de protoxyde de fer. — On l'obtient en traitant le sulfate de protoxyde de fer par le perchlorate de baryte ; par évaporation de la liqueur ainsi préparée on obtient de petites aiguilles, à peine verdâtres ; elles sont assez stables à l'air, mais elles s'oxydent néanmoins à la longue ; leur formule est $FeO, ClO^7, 6HO$ d'après Roscoe ; dans l'oxydation de la dissolution de perchlorate à l'air, il se forme un dépôt qui paraît être une perchlorate basique.

On peut obtenir aussi le perchlorate ferreux en dissolvant du fer dans de l'acide perchlorique.

Perchlorate ferrique. — On ne l'a obtenu qu'à l'état de dissolution.

BROMATES

Bromate ferreux. — Lorsqu'on traite le sulfate de protoxyde de fer par du bromate de potasse, on obtient un précipité d'un brun rouge, qui se dissout dans

une plus grande quantité d'eau ; ce précipité n'est autre chose, d'après Rammelsberg, qu'un sulfate de sesquioxyde basique. La liqueur contient en outre du brome libre. On n'obtient pas de précipité par l'action du bromate de potasse sur le protochlorure de fer. Pour obtenir le bromate ferreux, on traite le carbonate de protoxyde de fer par l'acide bromique ; en évaporant la solution dans le vide on obtient des octaèdres réguliers ; ce sel est peu stable et tend toujours à se transformer en sous-sel ferrique.

Bromate ferrique. — L'hydrate de sesquioxyde de fer se dissout, lorsqu'il est récemment précipité, dans l'acide bromique étendu ; quand on évapore cette solution dans le vide, on n'obtient pas de cristaux ; la liqueur devient de plus en plus sirupeuse ; au bain-marie, le tout se prend en masse, et si on le place dans l'eau une partie seulement se dissout et ce qui reste constitue un bromate basique ayant pour formule, d'après Rammelsberg, $5Fe^2O^3$, BrO^5, $5HO$.

IODATES

Iodate ferreux. — Lorsqu'on dissout du fer dans de l'acide iodique et que l'on fait bouilir la liqueur, on obtient, d'après Connel, un précipité blanc. Par double décomposition entre le sulfate de protoxyde de fer et l'iodate de potasse on obtient un précipité blanc jaunâtre soluble dans un excès de sulfate de fer. Cette solution laisse déposer à chaud un iodate ferrique basique et de l'iode est mis, en même temps, en liberté. Il est à peine soluble dans l'eau. D'après Simon, le précipité obtenu avec le protochlorure de fer contient du chlore qui se dégage lorsqu'on chauffe.

Iodate ferrique. — Lorsque l'on chauffe un mélange de sulfate de protoxyde de fer et d'iodate de potasse, il se forme un précipité brun jaunâtre, ayant pour composition $3Fe^2O^3$, $5IoO^5 + 15HO$, d'après Rammelsberg. Il détonne lorsqu'on le chauffe même légèrement, comme on peut le faire sur une feuille de papier. Si au lieu de chauffer le mélange, on le laisse, à froid, exposé quelque temps à l'air, il se forme un précipité qui, dissous dans l'acide chlorhydrique et qui, traité par l'ammoniaque, donne un mélauge de sesquioxyde de fer et d'iodure d'azote qui détonne lorsque le mélange est sec.

L'acide iodique et l'iodate de potasse donnent avec le perchlorure de fer un précipité blanc soluble dans un excès. La chaleur le décompose en iode et sesquioxyde de fer. Sa formule est, d'après Rammelsberg, qui l'a obtenu avec le sulfate double de sesquioxyde de fer et d'ammoniaque et l'iodate de potasse, Fe^2O^3, $2IoO^5$, $8HO$. Il se dissout dans 500 parties d'eau. Ce sel s'obtient aussi par l'action de l'iodate de potasse sur de l'alun de fer.

Quand on traite du protochlorure de fer par de l'iodate de potasse et par une petite quantité d'acide azotique, on obtient un précipité rouge qui a la formule suivante Fe^2O^3, IoO^5 ; si l'on met une plus grande quantité d'acide azotique, on obtient de l'iodate ferrique normal Fe^2O^3, $3IoO^5$ [Bell] (1).

(1) *Trans. pharm. J.* (3), t. I, p. 624.

Periodate de sesquioxyde de fer. — Ce composé ne s'obtient pas par double décomposition parce qu'il se transforme alors en iodate; on peut l'obtenir au moyen de l'acide periodique et de l'hydrate de sesquioxyde de fer; sa formule est

$$IoO^7, 2Fe^2O^3, 21HO.$$

SELS A ACIDES DE LA FAMILLE DE L'AZOTE

AZOTATES DE FER

Azotate ferreux. — C'est un corps peu stable. On l'obtient, d'après Ordway, en dissolvant à la température ordinaire du sulfure de fer dans l'acide azotique d'une densité inférieure à 1,12. Malgré le peu de stabilité de ce sel, on peut l'évaporer vers 60 degrés. La solution cristallise par refroidissement. Si on retire ces cristaux de leur eau mère, ils se transforment rapidement en azotate ferrique basique. Sa formule est $FeO, AzO^5, 6HO$.

On peut aussi le préparer par double décomposition entre le sulfate de protoxyde de fer et l'azotate de baryte.

Lorsque l'on dissout du fer dans l'acide azotique, on ne peut obtenir l'azotate de protoxyde de fer qu'en employant l'acide azotique étendu, mais alors l'hydrogène devenu disponible réduit l'acide azotique à l'état d'ammoniaque qui donne avec une autre portion d'acide azotique de l'azotate d'ammoniaque qui se combine à l'azotate de protoxyde de fer.

Par l'ébullition ce sel se transforme en azotate basique insoluble. La présence d'un acide facilite cette décomposition. Il est très soluble : il se dissout à 0 degré dans 1/2 partie d'eau et dans 1/3 seulement à 25 degrés.

Azotates ferriques. — On connaît plusieurs combinaisons d'acide azotique et de sesquioxyde de fer.

L'azotate normal a pour composition $Fe^2O^3, 3AzO^5$; il forme plusieurs hydrates.

Pour obtenir une dissolution d'azotate normal on doit prendre un acide d'une concentration suffisante, le phénomène changeant, en effet, avec la proportion d'eau. M. Scheurer-Kestner a étudié les conditions dans lesquelles on l'obtient.

Tant que la densité de l'acide reste inférieure à 1,034, le fer se dissout sans donner lieu à un dégagement de gaz; il se forme de l'azotate ferreux et de l'azotate d'ammoniaque qui se combinent. Avec un acide d'une densité comprise entre 1,034 et 1,115, on obtient un mélange d'azotate ferreux et d'azotate ferrique. Au delà de cette concentration il ne se forme plus d'azotate ferreux, mais on obtient de l'azotate de fer qui cristallise difficilement par suite de la présence d'un azotate basique. Il vaut mieux prendre un acide de densité 1,332 et y dissoudre du fer jusqu'à ce que la densité soit parvenue à 1,5. Par refroidissement cette liqueur fournit des cristaux limpides et incolores.

Il ne suffit pas, pour obtenir l'azotate normal, de prendre un acide azotique de densité convenable, il faut encore ne pas employer un excès de fer, car on obtient

alors les azotates basiques. On doit employer pour 1 équivalent de fer, 2 équivalents d'acide azotique.

Le plus généralement l'azotate normal cristallise avec 18 équivalents d'eau.

L'azotate $Fe^2O^3, 3AzO^5, 18HO$ fond à 47°,2; il bout à 125 degrés en se décomposant. Sa densité à l'état cristallisé est 1,6835, celle du sel fondu 1,6712. On obtient cet hydrate par refroidissement de la solution concentrée d'azotate normal ou par une évaporation lente; lorsqu'elle est un peu rapide, même en opérant seulement au bain-marie, on obtient, par refroidissement au-dessous de 0 de la liqueur ainsi concentrée, de petits cristaux d'azotate normal ne contenant que 2 équivalents d'eau. Les eaux mères de ces cristaux laissent déposer à leur tour des cristaux contenant 12 équivalents d'eau. Ce sont ces cristaux que l'on obtient d'ordinaire avec l'azotate du commerce souvent préparé avec un acide un peu faible et concentré au bain-marie.

Ces faits, indiqués par Ordway, ont été confirmés par M. Scheurer-Kestner. Ordway a aussi signalé l'existence d'un hydrate à 6 équivalents, mais ce fait n'a pas été confirmé.

Azotates basiques. — On obtient divers azotates basiques par la dialyse; la membrane laisse passer de l'acide azotique et de l'oxyde de fer dans des proportions différentes et il reste une substance colloïdale qui est un azotate plus ou moins basique selon la durée de l'opération.

On obtient un azotate ayant pour composition $Fe^2O^3, 2AzO^5$, en traitant une solution de l'azotate normal par du carbonate de soude ou bien en dissolvant de l'hydrate de sesquioxyde de fer (1 équivalent) dans de l'azotate normal (2 équivalents). Cet azotate est soluble dans l'eau et dans l'alcool; l'acide azotique le précipite de ses solutions.

Quand on traite cette solution par l'eau bouillante, il se forme le composé $3Fe^2O^3, AzO^5, 2HO$.

On prépare l'azotate Fe^2O^3, AzO^5 en traitant 1 équivalent d'azotate normal par 2 équivalents de sesquioxyde de fer précipité.

Cette solution traitée par l'eau bouillante donne l'azotate $4Fe^2O^3, AzO^5, 3HO$.

Ces azotates sont mal définis, ils sont incristallisables et leur mode même de préparation indique la possibilité d'obtenir toute une série d'azotates basiques de composition variable.

Quand on fait bouillir les solutions d'acide azotique elles perdent toutes de l'acide azotique et il se dépose du sesquioxyde de fer tandis qu'il reste en solution de l'azotate normal. Si on empêche l'élimination de l'acide azotique, en chauffant les azotates en tubes scellés, la liqueur change d'aspect et contient de l'hydrate colloïdal que l'on peut précipiter par un sel quelconque mais qui retient toujours un peu d'azotate.

La lumière produit un résultat analogue.

Voici une table donnant en fonction des densités la teneur en azotate de diverses solutions.

Densités des solutions d'azotate ferrique.

QUANTITÉS d'azotate p. 100.	DENSITÉS.	QUANTITÉS d'azotate p. 100.	DENSITÉS.	QUANTITÉS d'azotate p. 100.	DENSITÉS.	QUANTITÉS d'azotate p. 100.	DENSITÉS.
2	1,0160	18	1,1440	34	1,3054	50	1,4972
4	1,0320	20	1,1612	36	1,3286	52	1,5272
6	1,0472	22	1,1812	38	1,3512	54	1,5572
8	1,0620	24	1,2012	40	1,3746	56	1,5892
10	1,0770	26	1,2212	42	1,3982	58	1,6232
12	1,0934	28	1,2416	44	1,4218	60	1,6572
14	1,1098	30	1,2622	46	1,4465	62	1,6956
16	1,1268	32	1,2858	48	1,4719	64	1,7340

PHOSPHATES

Hypophosphite de fer. — D'après Rose (1) lorsque l'on dissout du fer dans une dissolution d'acide hypophosphoreux en ayant soin d'opérer à l'abri du contact de l'air, il se dégage de l'hydrogène et il se forme de l'hypophosphite de protoxyde de fer. La solution évaporée dans le vide donne de petits cristaux verts.

Hypophosphite de sesquioxyde de fer et de chaux. — Lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps une solution de phosphate de chaux avec de l'oxalate ferreux et qu'on la laisse refroidir à l'abri de l'air, on obtient une solution qui cristallise par évaporation dans le vide; ce sont de petits cristaux verdâtres qui dégagent, quand on les chauffe, de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. Sa composition est voisine de la formule

$$3(CaO,PhO) + 4(FeO,PhO) + 17HO$$

Rose a trouvé

CaO,PhO	31,37	pour 100
FeO,PhO	44,73	—
HO	23,90	—

Hypophosphite de sesquioxyde de fer. — Lorsque l'on dissout de l'hydrate de sesquioxyde de fer dans de l'acide hypophosphoreux la réaction marche lentement à froid, mais il ne se forme pas de protoxyde de fer, tandis qu'à la température de l'ébullition il se forme un mélange d'hypophosphite ferreux et de phosphate ferrique. L'hypophosphite ferrique est un sel blanc difficilement soluble dans l'acide libre; quand on le chauffe il donne du phosphure d'hydrogène comme la plupart des hypophosphites.

Phosphite de protoxyde de fer. — On le prépare en précipitant le sulfate de protoxyde de fer par du trichlorure de phosphore; on neutralise la liqueur

(1) *Pogg.*, XII, 294.

par l'ammoniaque, et on lave le précipité avec de l'eau bouillante ; on le sèche ensuite dans le vide. Pendant cette préparation, le précipité, qui est d'abord blanc, prend une légère teinte verdâtre. Il est facilement oxydable et se convertit à la surface en un phosphate ferrique. Lorsque l'on chauffe le phosphite ferreux il dégage de l'hydrogène et il se forme du biphosphate de protoxyde de fer [Rose] (1). Cette décomposition est généralement accompagnée d'un dégagement de lumière.

Phosphite de sesquioxyde de fer. — Lorsque l'on traite le sulfate double de peroxyde de fer et d'ammoniaque par un mélange d'ammoniaque et de trichlorure de phosphore, il se forme un précipité blanc qui disparaît d'abord parce qu'il est insoluble dans un excès de sel de fer. Le précipité est ensuite lavé à l'eau froide et séché dans le vide. Si on laisse ensuite reposer l'eau mère, on obtient une nouvelle quantité de phosphate. C'est un sel blanc que la chaleur décompose en dégageant de l'hydrogène. Il contient 9 équivalents d'eau.

Le précipité se rassemble surtout très bien lorsqu'on a fait la précipitation à chaud. On doit aussi éviter d'employer l'ammoniaque en excès parce qu'elle favorise l'oxydation du produit.

Le précipité ainsi préparé est une poudre d'un blanc verdâtre. Il perd assez facilement son ammoniaque lorsqu'on le chauffe ou qu'on le traite par la potasse. Il est soluble dans les acides, même étendus, lorsqu'il est récemment précipité. Sa formule est : $AzH^4O, 2FeO, Pho^5, 2HO$.

Phosphate de protoxyde de fer. — Il existe différentes combinaisons, plus ou moins basiques, d'acide phosphorique et de protoxyde de fer.

Le phosphate le plus basique contient 4 équivalents de base, c'est la dufrénite ; elle constitue des rognons de 6 à 10 millimètres de diamètre, à cassure fibreuse radiée. Leur couleur est d'un vert olive très foncé; la dufrénite de Hirschberg est presque noire ; sa poussière est d'un gris verdâtre ; les fibres en sont légèrement translucides, et leur éclat est soyeux, un peu nacré. Sa pesanteur spécifique est de 3,227. Peu dure elle est rayée par la chaux carbonatée. Les caractères chimiques sont les mêmes que pour le phosphate bleu ; toutefois elle est plus fusible que la vivianite. Dans quelques échantillons de la dufrénite d'Anglar, on voit des parties, devenues bleues, qui annoncent que le phosphate vert peut passer au bleu par une suroxydation du fer, comme cela a lieu pour le phosphate blanc. La formule est : $4FeO, PhO^5, 5HO$.

Phosphate tribasique. — Ce corps se trouve dans la nature, c'est la vivianite. On prétend en avoir trouvé aussi dans l'estomac d'une autruche et dans le squelette d'un mineur abandonné dans une ancienne mine [Schlossberger] (3). Ce phosphate se forme lorsque l'on met du fer en contact avec du phosphate d'ammoniaque.

Hosford (4) a reproduit le phosphate bleu en chauffant dans un tube scellé du

(1) *Pogg.*, IX, 35.
(2) Dufrénoy. *Minéralogie*, II, 651.
(3) *Ann. chim. pharm.*, LXII, 382.
(4) *Wien Akad. Ber.*, LXVIII, 466.

phosphate ferreux ou un mélange de sulfate de fer et de phosphate de soude, le tube étant rempli d'acide carbonique. Après quelque temps le phosphate est devenu bleu et en même temps une partie de l'acide carbonique a été réduite à l'état d'oxyde de carbone.

On obtient ce composé, d'après M. Debray (1), en chauffant le phosphate PhO^5, $2FeO$, $3HO$ avec de l'eau, en tubes seellés, à 250 degrés. Il est vert foncé et est formé de petits grains cristallins.

Le phosphate de fer est insoluble dans l'eau pure, soluble dans l'eau acidulée; l'eau chargée d'acide carbonique en dissout environ 1 gramme par litre.

Phosphate bibasique. — Le phosphate de soude bibasique donne un précipité blanc avec des sels de protoxyde de fer; ce précipité s'altère à l'air et devient verdâtre; le charbon ne suffit pas pour le réduire à l'état de phosphure, il faut y ajouter du carbonate de soude. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans les acides étendus et dans l'ammoniaque.

D'après M. Debray, le phosphate $PhO^5,2FeO,3HO$, s'obtient aussi en faisant bouillir de l'acide phosphorique avec du fer métallique ; il se précipite au bout d'un certain temps de petites aiguilles parfaitement incolores qui bleuissent un peu à l'air. On l'obtient également en faisant bouillir une dissolution de sulfate de fer avec du phosphate de magnésie préparé à froid.

Phosphate monobasique. — On l'obtient en dissolvant le fer dans l'acide phosphorique. Il se forme au début un sel acide bientôt transformé en phosphate neutre [Scheele].

Erlemneyer (2) a repris cette question, et il a obtenu dans l'action du fer divisé sur l'acide phosphorique concentré (48 pour 100 d'acide) une solution verdâtre; l'eau en précipitait un corps blanc. Si la dissolution était concentrée au sein d'une masse d'hydrogène, on obtient à la surface de petits cristaux; après un lavage à l'éther destiné à enlever l'excès d'acide phosphorique, ils avaient pour composition $FeO,2HO,PhO^5 + 2HO$. Ce sel s'oxyde assez rapidement à l'air, très rapidement en dissolution.

Phosphate double de protoxyde de fer et d'ammoniaque. — C'est le précipité que l'on obtient lorsque l'on mélange du protochlorure de fer avec du phosphate de soude $2NaO,HOPhO^5$ et de l'ammoniaque. On doit opérer le plus possible à l'abri du contact de l'air; il est avantageux d'employer des liqueurs chaudes; au bout de quelques minutes le précipité d'abord floconneux est devenu plus dense; il se rassemble facilement au fond des vases. On le lave avec de l'eau bouillie. C'est un corps blanc verdâtre. Au contact de la potasse il dégage de l'ammoniaque; il est insoluble dans l'eau, même à 100 degrés; hydraté il se dissout facilement même dans les acides étendus; sec, il se dissout difficilement dans les acides concentrés. Sa formule est :

$$AzH^4O,2FeO,PhO^5 + 2HO.$$

(1) *Ann. chim. phys.*, LXI, 437.
(2) Erlenmeyer Liebig. *Ann. chim.*, CXCIV, 176.

Vivianite (1). — ÉTAT NATUREL. — C'est un phosphate de fer dont la composition se rapproche de la formule $3FeO,PhO^5,7HO$.

Les cristaux qui constituent cette espèce sont d'un bleu plus ou moins foncé, tantôt d'un bleu indigo, tantôt d'un bleu très clair comme certaines eaux ; la nuance des cristaux de fer phosphaté est du reste toujours en raison de leur épaisseur ; leur éclat est très vif, tant sur la surface des cristaux que sur la cassure ; ils admettent un clivage excessivement facile parallèlement à la modification g^1. Des stries prononcées, placées sur les faces verticales du prisme, indiquent la position de l'axe.

La pesanteur spécifique de la vivianite est de 2,661 ; sa dureté, égale à 2, est à peu près la même que celle de la chaux sulfatée; cependant elle raye cette substance.

La forme primitive est, d'après M. Lévy, un prisme rhomboïdal oblique dans lequel l'incidence des faces latérales est de 108 degrés, celle de la base sur chacune d'elles de 105°,19, et le rapport d'un des côtés de la base à hauteur celui des nombres 25 : 29.

PHOSPHATES DOUBLES

Triphylline.— ÉTAT NATUREL. — Le minéral qui porte ce nom est presque identique par ses caractères extérieurs avec l'hétérozite ; il est en masses lamelleuses, ayant trois clivages, dont deux faciles ; l'angle de ces clivages est 132 degrés environ, beaucoup plus obtus que celui de l'hétérozite. Sa couleur est également d'un gris bleuâtre, mais il ne paraît pas s'altérer au contact de l'air. La dureté de la triphylline est de 5 ; sa pesanteur spécifique est de 3,6 ; elle fond à la flamme du chalumeau en une perle noire ; celle-ci soumise de nouveau au feu, se décompose en partie, et donne une scorie attirable à l'aimant ; avec le borax, on obtient la réaction du fer. Soluble dans les acides, sa formule est de la forme $3MO,PhO^5$ dans laquelle M représente du lithium, du manganèse et du fer (environ 2/15 de lithium, 1/15 de manganèse et 12/15 de fer).

Tétraphylline.— M. Nordenskiold a donné ce nom à un minéral qu'il a découvert à Keild, canton de Taméla en Finlande, par suite de sa composition, dans laquelle il entre quatre métaux (fer, manganèse, magnésium, lithium). La forme et les caractères extérieurs de la tétraphylline sont les mêmes que ceux de la triphylline, et on peut les considérer comme analogues, malgré la légère différence de composition.

Triplite. — Ce phosphate se trouve en masses imparfaitement lamellaires, d'un brun noirâtre assez foncé. Il admet trois clivages qui paraissent rectangulaires entre eux : deux sont plus faciles que le troisième ; cependant, dans aucun cas, on ne peut obtenir de lames assez nettes pour y appliquer le goniomètre. Cette distinc-

(1) Dufrénoy, t. II, p. 645.
(2) Dufrénoy. *Traité de Minéralogie*, t. III, p. 40.

tion entre les clivages conduit à penser que la forme primitive du manganèse phosphaté ferrifère est un prisme rectangulaire droit.

La cassure de ce minéral est inégale et conchoïdale en travers des clivages. Son éclat, gras et résineux, est caractéristique ; opaque dans les masses, il est translucide dans les fragments aigus. Le manganèse phosphaté raye légèrement le verre ; mais il est fragile sous le marteau et se laisse facilement broyer. Sa pesanteur spécifique varie de 3,44 à 3,77. Aisément fusible au chalumeau, il donne un globule noir d'un lustre métallique et très magnétique. Soluble sans effervescence et très lentement dans les acides. Sa formule est $2FeO,2MnO,PhO^5$.

Pyrophosphate de protoxyde de fer. — C'est un précipité blanc que l'on obtient en précipitant un sel de protoxyde de fer par du pyrophosphate de soude, il est très altérable à l'air et ne tarde pas à son contact à devenir vert d'abord puis brun [Schuarzemberg]. On l'obtient aussi par l'action de la chaleur sur le phosphate ferreux ou par le réduction du phosphate ferrique par l'hydrogène.

Phosphates de sesquioxyde de fer. — Le sesquioxyde de fer et l'acide phosphorique se combinent suivant un assez grand nombre de proportions ; on connaît divers composés intermédiaires entre le phosphate le plus acide $Fe^2O^3,3PhO^5$ et le plus basique $2Fe^2O^3,PhO^5$.

Phosphate $Fe^2O^3,3PhO^5,6HO$. — Pour le préparer, on dissout de l'hydrate de sesquioxyde de fer dans une solution concentrée d'acide phosphorique (contenant environ moitié de son poids d'acide anhydre). Dès qu'il se forme un dépôt blanc, on filtre et on évapore la liqueur au bain-marie. Il se dépose alors à la surface de petits cristaux qu'on lave à l'éther pour les débarrasser de l'excès d'acide phosphorique. C'est une poudre rose qui se dissocie en présence de l'eau en acide phosphorique et phosphate moins acide ; il ne peut exister en solution que dans des liqueurs contenant une quantité suffisante d'acide phosphorique libre.

Phosphate $Fe^2O^3,2PhO^5,8HO$. — On l'obtient, d'après Erlenmeyer, par l'évaporation d'une solution de phosphate triferrique contenant un excès d'acide phosphorique. On l'obtient aussi par l'oxydation lente qu'éprouve à l'air le phosphate ferreux acide. Il cristallise dans le système orthorhombique ; ce sont des cristaux rouges insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'acide phosphorique ; ils sont inaltérables à l'air. L'eau bouillante les décompose en acide phosphorique et en phosphate triferrique.

Millot a préparé ce corps en traitant l'hydrate ferrique par une certaine quantité d'acide phosphorique. C'est d'après lui une poudre jaune, cristalline, contenant de l'eau d'hydratation. La différence de couleur du phosphate de Millot et de celui d'Erlenmeyer semble indiquer qu'ils n'ont pas eu affaire au même corps. En outre, l'existence du composé suivant montre qu'il y a plusieurs corps, de formules très voisines et distincts les uns des autres.

Phosphate $8Fe^2O^3,11PhO^5$. — Ce composé s'obtient en traitant par l'alcool une solution de sesquioxyde de fer dans l'acide phosphorique (1 équivalent de ses-

quioxyde de fer pour 7 d'acide phosphorique). L'eau bouillante le décompose en lui enlevant l'acide phosphorique.

Phosphate $2Fe^2O^3,5PhO^5,8HO$. — On l'obtient, d'après Millot, en dissolvant l'hydrate de sesquioxyde de fer dans un excès d'acide phosphorique, puis en étendant d'eau et en faisant bouillir, il se forme un précipité blanc cristallin plus soluble à froid qu'à chaud. On peut aussi l'obtenir par l'action du phosphate acide d'ammoniaque sur du perchlorure de fer à l'ébullition. Rammelsberg a obtenu ce composé sous forme de petits cristaux cubiques par l'évaporation lente d'une dissolution du phosphate Fe^2O^3,PhO^5 dans l'acide phosphorique, il les obtint au bout d'un an.

Phosphate $6Fe^2O^3,7PhO^5$. — On l'obtient en traitant une solution de sesquioxyde de fer dans l'acide phosporique (1 équivalent du premier pour 7 du second) par l'eau froide. C'est un précipité gris jaunâtre.

Phosphate $8Fe^2O^3,9PhO^5$. — Lorsque l'on verse la solution phosphorique de sesquioxyde de fer dont nous venons de parler dans 21 fois son volume d'eau bouillante, on obtient ce composé; c'est le même corps qui se forme par l'action de l'eau froide sur le phosphate $Fe^2O^3,5PhO^5$. Ces deux phosphates sont décomposés par l'eau bouillante qui leur enlève de l'acide phosphorique.

Phosphate $Fe^2O^3,PhO^5,4HO$. — On l'obtient en précipitant le perchlorure de fer par le phosphate de soude; on peut aussi, d'après Millot, traiter l'un des sels précédents qui contiennent un excès d'acide phosphorique par l'acétate de soude. C'est le phosphate normal, il est blanc. On peut aussi l'obtenir en faisant bouillir avec de l'eau le phosphate $Fe^2O^3,5PhO^5$.

On l'obtient aussi, d'après M. Debray, en laissant exposée à l'air la dissolution de phosphate acide de fer dans laquelle se sont produits les cristaux du phosphate à 2 équivalents. Il se dépose contre les parois du vase une matière mamelonnée, à peu près blanche, offrant au microscope des traces bien évidentes de cristallisation.

Il existe aussi dans la nature; on le connaît sous les noms de delvauxine et de cacoxène.

Delvauxine. — Ce minéral a été trouvé en masses réniformes, à texture compacte et à cassure parfaitement conchoïde. Son éclat est résineux et sa couleur d'un brun noir ou d'un brun marron; sa poussière est d'un brun jaunâtre. Très tendre et très fragile, il se brise par le plus léger choc. Dans l'eau il pétille et se dilate en fragments. Sa pesanteur spécifique est de 1,85. Sa formule est :

$$2Fe^2O^3,PhO^5,24HO.$$

Le **cacoxène** est un phosphate de peroxyde de fer contenant aussi de l'alumine et si on suppose que cette base, isomorphe du peroxyde de fer, en remplace une partie, on trouve pour la formule corrigée de ce minéral :

$$2Fe^2O^3PhO^5,12HO.$$

Phosphate $3Fe^2O^3,2PhO^5$. — C'est le précipité qui se forme lorsqu'on traite par l'ammoniaque la solution, dans l'acide phosphorique, d'un des phosphates précédents. Sa propriété la plus importante est son insolubilité dans le citrate d'ammoniaque; il se dissout dans l'oxalate d'ammoniaque.

Phosphate $2Fe^2O^3,PhO^5$. — On l'obtient, d'après Millot, par l'action de l'ammoniaque en excès sur le sel précédent; il est peu soluble dans le citrate d'ammoniaque.

Pyrophosphate de sesquioxyde de fer. — On l'obtient en précipitant par le pyrophosphate de soude le perchlorure de fer. D'après Gladstone, ce précipité se redissout dans l'excès de pyrophosphate jusqu'à ce que l'on ait employé 1 équivalent de perchlorure pour 1 de pyrophosphate. Lorsqu'on a employé le double de perchlorure de fer, tout le fer se trouve précipité. C'est une poudre à peu près blanche. Sa composition répond à la formule $2Fe^2O^3, 3PhO^5, 9HO$. Il est soluble dans les acides et dans le phosphate de soude, il est soluble dans l'ammoniaque. La dissolution de ce corps dans un acide le laisse déposer lorsqu'on la porte à l'ébullition ; il est en même temps devenu moins soluble sans changer de composition.

Métaphosphate de sesquioxyde de fer. — Maddrell (1) l'a obtenu en mélangeant du perchlorure de fer avec un excès d'acide phosphorique étendu. La masse était ensuite évaporée à sec et chauffée vers 300 degrés. C'est une poudre blanche insoluble dans l'eau et dans les acides étendus; elle se dissout dans l'acide phosphorique concentré sa formule est :

$$Fe^2O^3,3PhO^5.$$

Phosphate double de sesquioxyde de fer et d'ammoniaque. — Ce composé s'obtient, d'après Dobereiner (2), lorsque l'on dissout le précipité blanc de phosphate ferrique dans l'ammoniaque ; c'est une liqueur brune que l'on peut débarrasser de l'excès d'ammoniaque par l'évaporation.

Pyrophosphate de protoxyde de fer et bioxyde d'azote. — Lorsqu'on précipite par du phosphate de soude du sulfate de fer, saturé de bioxyde d'azote, le précipité qui se forme contient du bioxyde d'azote ; sa formule est :

$$2(2FeO,PhO^5) + AzO^2.$$

Ce corps est très altérable à l'air : il se transforme en phosphate et azotate ferriques.

Pyrophosphate double de protoxyde de fer et de soude. — On ne l'a pas obtenu à l'état solide parce qu'il se décompose lorsqu'on veut le retirer de sa solution [Persoz] (3).

(1) *Ann. pharm.*, LXI, 59.
(2) Dobereiner Schw. XXVI, 271.
(3) Persoz. *Ann. pharm.*, LXV, 170.

Pyrophosphate double de sesquioxyde de fer et de soude. — Pour l'obtenir, on dissout le pyrophosphate de sesquioxyde de fer dans une solution bouillante de pyrophosphate de soude, mais en ayant soin qu'il reste non dissous une partie du pyrophosphate ferrique. La solution est ensuite précipitée par l'alcool. C'est un composé blanc, assez soluble dans l'eau. Sa composition répond, d'après Heitmann et Henneberg (1), à la formule :

$$2Fe^2O^3 3PhO^5 + 2(2NaO,PhO^5) + 7HO.$$

Elle a été vérifiée par Persoz. D'après Milke, elle contiendrait 20 équivalents d'eau.

Il est décomposé par les acides qui en précipitent du pyrophosphate de fer. Le fer semble étroitement uni à l'acide phosphorique dans ce composé, car sa présence n'y est pas révélée par ses réactifs ordinaires, cyanure jaune et sulfocyanate.

On a préconisé l'emploi de ce corps en médecine.

ARSÉNIATES.

Arsénite ferreux. — L'arsénite d'ammoniaque donne avec le sulfate de protoxyde de fer un précipité blanc verdâtre, devenant jaune au bout de quelque temps, il se dissout dans l'ammoniaque.

L'hydrate de protoxyde de fer se dissout dans l'acide arsénieux.

Arsénite de sesquioxyde de fer. — L'acide arsénieux donne avec l'acétate de sesquioxyde de fer un précipité brun jaunâtre ressemblant assez à l'hydrate de sesquioxyde de fer. Lorsqu'on le chauffe dans un tube, l'eau qu'il contient se dégage ainsi qu'une portion de l'acide arsénieux, une autre partie reste combinée. On peut aussi obtenir ce corps par l'action de l'acide arsénieux sur l'hydrate de sesquioxyde de fer. Sa formule est, d'après Bunsen :

$$4Fe^2O^3,ASO^3,5HO.$$

Sesquiarsénite de sesquioxyde de fer. — Ce corps s'obtient, d'après Guibourt (2), en traitant par l'acide arsénieux une solution de sulfate de protoxyde de fer oxydée par l'eau régale, puis neutralisée par l'ammoniaque. C'est un précipité jaune foncé dont la composition répond à la formule

$$2Fe^2O^3,3ASO^3 + 7HO.$$

Arséniate de protoxyde de fer. — L'arséniate d'ammoniaque donne un précipité blanc avec le sulfate de protoxyde de fer. Sa composition est, d'après Chenevix :

$$3FeO,ASO^5,6HO.$$

(1) *Ann. pharm.*, LXV, 390.
(2) Guibourt. *J. Chim. méd.*, t. XV, p. 306.

Arséniate ferroso-ferrique. – Ce corps se trouve dans la nature et les minéralogistes le désignent sous le nom de fer arséniaté.

Arséniate de sesquioxyde de fer. — On l'obtient en faisant bouillir le fer arséniaté avec un excès de potasse caustique. Le résidu, insoluble dans l'ammoniaque, a la composition suivante :

$$16Fe^2O^3,AsO^5,24HO.$$

Sesquiarséniate de fer. — On l'obtient par l'action de l'arséniate disodique sur le perchlorure de fer. Sa composition est :

$$2Fe^2O^3,3AsO^5,12HO.$$

Arséniate de sesquioxyde de fer et de chaux. — Ce corps se trouve dans la nature et on le désigne sous le nom d'arséniosidérite. Sa densité est de 3,52.

Sulfarsénite ferreux. — Ce corps, ainsi que les suivants, s'obtient par double décomposition, il est brun noirâtre.

Sulfarsénite ferrique. — Précipité vert olive.

Sulfarséniate ferreux. — Précipité brun foncé.

Sulfarséniate ferrique. — Précipité gris verdâtre.

Arséniosulfate de peroxyde de fer. — C'est le minéral connu sous le nom de pittizite. Sa densité varie entre 2,3 et 2,4. Sa composition, d'après Stromeyer, est :

$$4(Fe^2O^3,SO^3) + 2Fe^2O^3AsO^5 + 45HO.$$

Fer arséniaté. — ÉTAT NATUREL. — Ce minéral, d'un vert foncé, est toujours cristallisé ; en lames minces, il est transparent; sa cassure, inégale, conchoïde, présente un éclat gras. Les cristaux ont souvent à l'extérieur un éclat très vif et adamantin. La variété décrite sous le nom particulier de beudantite est moins brillante, et ses faces sont ondulées; ses lames, minces, sont également transparentes.

Fig. 30.

La dureté du fer arséniaté est comparable à celle de la chaux carbonatée ; il est rayé par la chaux fluatée. La pesanteur spécifique est de 3.

La forme habituelle des cristaux de fer arséniaté est le cube. Dans quelques échantillons provenant de Cornouailles, les cristaux portent des troncatures a^1 sur quatre angles du cube ainsi que cela a lieu pour la boracite. M. Lévy annonce que cette dissymétrie est en rapport avec la propriété électrique et polaire de ces cris-

(1) Dufrénoy. *Minéralogie*, t. II, p. 654.

taux, et que le fer arséniaté fournit un exemple de plus de la relation qui existe entre les anomalies de la cristallisation et les propriétés physiques des cristaux.

SELS A ACIDES DE LA FAMILLE DU CARBONE

CARBONATES

Carbonate de protoxyde de fer. — On le connaît dans la nature à l'état anhydre : c'est le fer spathique ; de Senarmont l'a reproduit en chauffant dans des tubes scellés du carbonate de chaux et du protochlorure de fer à des températures comprises entre 135 et 180 et maintenues pendant douze heures ou davantage. Ce carbonate se décompose par la chaleur en dégageant de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone : 4 volumes du premier pour 1 du second, selon Dobereiner, et 5 volumes du premier pour 1 du second selon Glassou; ces nombres conduisent, les premiers à la formule $3FeO, Fe^2O^3$ et les seconds à $4FeO, Fe^2O^3$ pour l'oxyde qui reste après la calcination.

Il se convertit lentement à l'air humide en hydrate de sesquioxyde de fer. Le chlore le transforme en oxyde et chlorure ferriques avec dégagement d'acide carbonique.

On obtient des précipités hydratés de carbonate de fer par double décomposition entre les sels ferreux et les carbonates alcalins. Mais les précipités ainsi obtenus sont peu stables et l'air les convertit plus ou moins vite en hydrates de sesquioxyde avec dégagement d'acide carbonique. Pour éviter cette décomposition, on doit opérer absolument à l'abri du contact de l'air et en opérant avec de l'eau bouillie ; on rend l'oxydation plus difficile en précipitant à chaud et mainteuant la liqueur à l'ébullition pendant quelque temps ; le précipité est alors mieux rassemblé ; il est un peu grenu. On le lave, puis on le sèche dans un courant d'acide carbonique.

C'est un corps d'un blanc verdâtre auquel on ne peut faire perdre son eau sans le décomposer en même temps.

Il se dissout dans l'eau chargée d'acide carbonique à l'abri du contact de l'air ; cette solution s'altère très vite au contact de l'oxygène ; elle laisse déposer du sesquioxyde de fer. D'après Vauquelin, l'acide sulfhydrique ne précipite pas cette liqueur à moins qu'elle n'ait été exposée à l'action de l'air.

L'eau chargée d'acide carbonique dissout le fer réduit par l'hydrogène ou même le fer ordinaire, mais plus lentement.

Voici, d'après M. J. Ville, la solubilité du carbonate ferreux dans l'eau chargée d'acide carbonique, à diverses températures et sous la pression 760.

Températures.	Carbonate par litre
24°	1,098
20	1,142
19	1,185
15	1,390.

Les carbonates neutres alcalins précipitent immédiatement l'eau carbonatée ferrugineuse. Il en est de même des carbonates alcalino-terreux. Cette précipitation se fait très probablement parce qu'il se forme des bicarbonates alcalins qui diminuent la quantité d'acide carbonique libre dans la liqueur.

Les bicarbonates alcalins et alcalino-terreux n'altèrent pas cette solution. Les chlorures et les sulfates retardent d'une façon très sensible la décomposition à l'air de l'eau ferrugineuse.

Carbonate de sesquioxyde de fer. — Le précipité que l'on obtient en versant un carbonate alcalin dans une dissolution d'un sel ferrique continue à faire effervescence avec les acides, après qu'il a été parfaitement lavé et entièrement débarrassé du sel alcalin. C'est donc un carbonate, mais il ne correspond pas au carbonate normal. Sa formule correspondrait à

$$17Fe^2O^3,CO^2,18HO$$

[Langlois]. Il ne perdait d'acide carbonique qu'à partir de 165 degrés.

Wallace a étudié divers carbonates de sesquioxyde de fer; il les obtient en traitant le perchlorure de fer en solution froide par du carbonate de soude en dissolution très étendue. Les précipités, lavés à l'eau froide, sont séchés sur l'acide sulfurique à la température ordinaire. Il a obtenu les trois composés suivants :

$$5Fe^2O^3CO^2 + 6HO$$
$$3Fe^2O^3CO^2 + 4HO$$
$$9Fe^2O^3CO^2 + 12HO.$$

M. Barratt qui a repris ces expériences a trouvé la formule

$$3Fe^2O^3,CO^2 + 8HO.$$

Comme ces précipités perdent de l'acide carbonique par le lavage, M. Parkmann a analysé les précipités sans les sécher; il s'est borné à chercher les rapports entre l'oxyde de fer et l'acide. Il a ainsi trouvé la formule

$$Fe^2O^3,CO^2.$$

Carbonate de sesquioxyde de fer et d'ammoniaque. — Lorsqu'on traite du perchlorure de fer par une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque, le précipité d'abord formé se redissout ensuite. La liqueur rouge ainsi formée et étendue avec de l'eau ne dépose que lentement de l'hydrate d'oxyde de fer. On a conclu de cette expérience la formation d'un carbonate double. L'hydrate de sesquioxyde de fer est insoluble dans le carbonate d'ammoniaque.

Carbonate de sesquioxyde de fer et de potasse. — Quand on précipite une solution concentrée d'un sel ferrique par une solution concentrée de carbonate, l'hydrate de sesquioxyde de fer, d'abord formé, se redissout en formant un liquide rouge sang. Quand on l'étend d'eau ou qu'on le chauffe, ce liquide laisse déposer du sesquioxyde de fer [Hausmann. *Scher.* J. 4,576; — Proust, *N. Gehl*, 3,560; — Dobereiner, Schw., 9,1.]

Carbonate double de protoxyde de fer et de magnésie. — Cette combinaison existe dans la nature et les minéralogistes la désignent sous le nom de mesitinspath. Il cristallise en rhomboèdre de 107° 14′; il est jaunâtre. Sa pesanteur spécifique est de 3,634. Sa formule est :

$$FeO,CO^2 + MgO,CO^2.$$

Carbonate double de protoxyde de fer et de manganèse. — Il existe dans la nature et on le désigne sous le nom d'olrgouspath. Sa densité est de 3,745. Il cristallise sous forme de rhomboèdre de 107° 3′.

Fer carbonaté. — ÉTAT NATUREL. — Le fer carbonaté se trouve en cristaux et en masses lamelleuses; mais il existe encore en masses amorphes ou en rognons. La première variété a été désignée sous le nom de fer spathique par allusion à sa propriété lamelleuse. La seconde, qui est au contraire amorphe et analogue à certaines roches, est, par cette raison, appelée fer carbonaté lithoïde.

Les caractères communs à ces deux variétés sont la couleur grise de la poussière; la pesanteur spécifique, qui est de 3,8 quand le minerai est pur, s'abaisse jusqu'à 3 pour les variétés terreuses. La dureté est un peu supérieure à celle de la chaux carbonatée; soluble dans les acides avec une effervescence lente et peu sensible à froid, très vive à chaud; au chalumeau, le fer carbonaté noircit et donne une poussière qui s'agglutine et agit sur le barreau aimanté. Exposé longtemps à l'air, il se décompose en partie, le fer passe au maximum, et sa couleur devient d'un brun plus ou moins foncé, suivant que l'altération est plus ou moins profonde.

Fer spathique. — Sa forme primitive est un rhomboèdre obtus de 107 degrés. Il possède trois clivages parallèlement aux faces du rhomboèdre; ces clivages sont

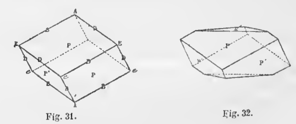


Fig. 31. Fig. 32.

tellement faciles que presque tous les échantillons en portent des traces prononcées. Quand le fer spathique n'a éprouvé aucune altération, sa couleur est le blanc grisâtre; le plus ordinairement il est gris jaunâtre, quelquefois brun. Les cristaux sont rarement transparents, mais toujours fortement translucides. Sa pesanteur spécifique est de 3,829.

La forme primitive est en même temps la plus habituelle. Les cristaux, fréquemment groupés ou empilés les uns à côté des autres, sont souvent légèrement courbes.

(1) Dufrénoy. *Traité de Minéralogie*, II, 602.

Le rhomboèdre obtus b^1, donné par des modifications tangentes sur les arêtes, et que l'on désigne sous le nom d'équiaxe, est aussi fréquent que le primitif; souvent

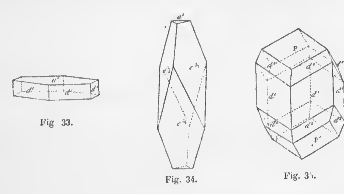


Fig 33. Fig. 34. Fig. 35.

ce rhomboèdre est à faces courbes, et dans beaucoup d'échantillons il passe même à la forme lenticulaire.

Fer carbonaté lamelleux.—Les masses lamelleuses sont assez abondantes; elles constituent un minerai très précieux par sa richesse et par la qualité de fer qu'elles produisent. Leur couleur gris clair et gris jaunâtre ainsi que leur pesanteur spécifique, les distingue de la chaux carbonatée lamelleuse, avec laquelle elles seraient identiques sans ces différences marquées; la lenteur de leur effervescence, quand on les plonge dans un acide, est aussi très saillante. Le fer carbonaté s'altère fréquemment au contact de l'air, et une partie du fer passe au maximum d'oxydation. Quand cette décomposition est très avancée, le fer spathique est complètement brun; ses clivages se dessinent alors encore davantage. Quelquefois même les échantillons sont traversés de fissures assez profondes. Ce minerai, beaucoup plus facile à fondre, a reçu le nom de mine douce.

Fer carbonaté fibreux.— Dans quelques localités, notamment dans les mines du Cornouailles, on a trouvé des filons où le fer carbonaté est fibreux; ses fibres, généralement assez déliées, sont droites et conjointes. Sans cette disposition, le fer carbonaté fibreux ressemblerait fréquemment à l'hématite brune, attendu que dans la plupart des échantillons la décomposition a déjà altéré sa couleur; cependant sa poussière est généralement grise tandis que celle de l'hématite est jaune. On a distingué sous le nom de sphérosidérite le fer carbonaté fibreux en rognons, dont la cassure est, par suite, fibreuse, radiée. L'analyse a montré que c'était un carbonate presque pur; les échantillons de sphérosidérite les mieux déterminés proviennent de Steinheim dans la Hesse: ils sont associés à du basalte.

BORATES

Borate de protoxyde de fer.— On l'obtient par double décomposition entre le sulfate de protoxyde de fer et le borate de soude; c'est une poudre d'un jaune

pâle, fusible au chalumeau, il perd facilement de l'acide quand on le lave et même d'après Tümermann il peut perdre tout son acide borique; il est vert d'après cet auteur.

Borate de sesquioxyde de fer. — C'est un précipité jaune obtenu aussi par double décomposition; il est insoluble dans l'eau; lorsqu'on le chauffe sa couleur devient plus foncée et il finit par fondre.

Fer boraté. — ÉTAT NATUREL. — Les Lagoni de Toscane, qui fournissent l'acide borique, présentent souvent, sur les roches qui en forment les parois, des incrustations salines. Parmi ces incrustations, M. le professeur Becchi en a recueillies d'un jaune d'ocre et terreuses, à la manière des tufs, qu'il considère comme du fer boraté. Cette espèce à laquelle ce savant professeur a donné le nom de lagonite, serait composée de la manière suivante : acide borique, 45,95; protoxyde de fer, 56,26; eau, 14,02; magnésie, chaux et perte, 4,77. La formule en rapport avec cette composition serait :

$$2FeO,3BoO^3,3HO.$$

SILICATES

Ces corps sont nombreux dans la nature, mais ils se présentent surtout à l'état de combinaison avec d'autres silicates; dans les produits naturels le fer se trouve associé avec diverses bases dont la présence n'est parfois qu'accidentelle dans les échantillons que l'on examine; quelquefois aussi deux bases pouvant donner des silicates isomorphes se trouvent réunies en proportions variables, mais de façon que la somme des fractions d'équivalents qui représente les poids de ces bases soit constante pour une même espèce.

Nous diviserons les silicates en trois grands groupes : les silicates ferreux, les silicates ferriques et les silicates doubles.

I. SILICATES FERREUX

1° **Silicate quadribasique** ($4Feo,Sio^2$). — On l'a obtenu en chauffant fortement du fer brut en présence de l'air; il se formerait dans ces conditions de l'oxyde de carbone, de l'acide sulfureux, du fer et du silicate quadribasique [Scherer].

2° **Silicate basique** ($2FeO,SiO^2$). — Ce composé s'obtient dans le traitement des minerais de fer dans les hauts fourneaux; on l'obtient aussi quand on raffine le cuivre brut. Il cristallise sous la même forme dans l'un et l'autre cas; il est décomposé par l'acide chlorhydrique qui met la silice en liberté.

Ce silicate se trouve dans la nature : c'est la fayalite.

Fayalite. — Ce minéral, recueilli à l'île de Fayal, est en masses composées de grains cristallins d'un vert foncé, présentant des teintes rougeâtres. A la loupe on y observe des cavités comme dans les scories; moins dur que le quartz, il se laisse rayer par une pointe d'acier; il est fortement attirable à l'aimant. Sa composition d'après Rammelsberg est $2FeO,SiO^2$ (protoxyde de fer, 63,80 au lieu de 69,31 pour le silicate pur; Al^2O^3, 3,45 pour 100; CuO, 1,29; FeS, 3,35; SiO^2, 28,27. Traces de chaux).

Grunérite. — Nom donné à une augite ferrugineuse grise, analysée par M. Gruner, ingénieur des mines et provenant de Collobrières, dans le département de l'Aude.

Hyalosidérite. — C'est un silicate voisin du précédent, mais dans lequel une portion de l'oxyde de fer est remplacée par de la magnésie (c'est pour cela que nous le plaçons ici).

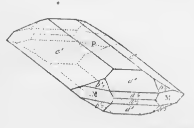


Fig 36.

Cette variété particulière a été découverte par le Dr Walchner, dans une amygdaloïde du Haiserstühl, en Brisgaw; sa couleur est d'un brun rougeâtre; elle donne une poussière brune; sa pesanteur spécifique est de 3,287. Au chalumeau, elle fond en un globule scoracié noir, qui est attirable à l'aimant.

Sa composition répond à la formule suivante, d'après Walchner :

$$4MgO,2FeO,3SiO^2.$$

Elle contient en outre un peu de potasse (2,79 pour 100) et un peu d'alumine (2,21 pour 100).

Chlorophœite (1). — Le Dr Mac Culloch a décrit sous ce nom un silicate de fer formant tantôt des nœuds, tantôt des grains disséminés dans une roche amydaline verdâtre liée aux basaltes de l'île de Rum, dans le Fifeshire, en Écosse; ces nœuds donnent à l'essai de la silice et de l'oxyde de fer. Ils sont d'un vert pistache et transparents; ils deviennent bruns ou noirs par l'action de l'air; leur cassure est conchoïdale, passant à la cassure terreuse. Leur pesanteur spécifique est de 2,02; la chlorophœite est rayée par une pointe d'acier.

M. Forchhammer a découvert dans les roches volcaniques de Qualboë et de Suderoë (Faroë), un minéral d'un vert olive, qu'il regarde comme analogue à la chloro-

(1) Dufrénoy. *Minéralogie*, IV, p. 239.

phœite du Dr Mac Culloch. Sa pesanteur spécifique est de 1,809; sa formule est voisine de

$$FeO,SiO^2,6HO.$$

Knebelite. — Ce silicate appartient à cette même famille ; il contient, outre de l'oxyde de fer, du protoxyde de manganèse. Il est en masses d'un gris brunâtre, compact et tenace; sa cassure est conchoïde, un peu luisante. Sa pesanteur spécifique est de 3,714; il est infusible au chalumeau. Sa formule est, d'après Dœbener :

$$FeO,MnO,SiO^2.$$

3° **Silicate monobasique** (FeO,SiO^2). — On obtient un corps ayant à peu près cette composition lorsqu'on chauffe presqu'à fusion dans un creuset de charbon un mélange de silice et de peroxyde de fer en proportions équivalentes; ce dernier est réduit et l'on obtient un silicate dont la composition répond sensiblement à la formule FeO,SiO ,

FeO,51 (au lieu de 53,05).

II. SILICATES FERRIQUES

Ces silicates sont en grand nombre dans la nature, surtout en combinaisons avec d'autres silicates. Ces corps ont été étudiés plutôt au point de vue minéralogique qu'au point de vue chimique.

On sait cependant que l'hydrate de sesquioxyde de fer décompose les solutions de silicates alcalins; le silicate de soude $NaO,4SiO_2$ donne avec les solutions de perchlorure de fer un précipité qui se redissout immédiatement, sauf une petite quantité de silice; en même temps, la liqueur est colorée en brun. On obtient par évaporation de ce liquide une masse brune, de cassure conchoïdale. On peut en extraire, au moyen de l'eau, du chlorure de sodium et le perchlorure de fer mis en excès; il y a un résidu insoluble qui est un silicate de fer que l'acide chlorhydrique décompose en dissolvant tout l'oxyde de fer.

En employant le sulfate ferrique normal au lieu du chlorure, on obtient un résultat analogue, en versant l'une dans l'autre les solutions bouillantes.

Hisingérite. — Hisinger a décrit et analysé un silicate de fer particulier, qui provient de Riddarhyttan, en Suède; plus tard, Kobell a fait connaître la composition d'un minéral à peu près analogue, recueilli à Bodenmais en Bavière, et auquel il a donné le nom de thraulite : l'un et l'autre ont été réunis sous le nom d'hisingérite.

L'hisingérite comprenant les échantillons de Riddarhyttan et de Bodenmais constitue des nodules arrondis de 2 à 3 centimètres de diamètre, ayant un clivage assez facile, qui leur communique une structure feuilletée. Toutefois ce silicate est terreux, peu dur, et présente dans les autres sens une cassure conchoïde; sa couleur est d'un brun jaunâtre, sa pesanteur spécifique est de 3,040.

Chauffé dans le tube, il donne de l'eau; au chalumeau, on a obtenu quelques symptômes de fusion; il devient alors magnétique.

Sa composition peut s'exprimer par la formule

$$4Fe^2O^3,9SiO^2,18HO,$$

voisine de $Fe^2O^3,2SiO^2,4HO$.

Nontronite. — Minéral jaune paille ou jaune serin, un peu verdâtre, et quelquefois rose fleur de pêcher, onctueux au toucher, se laissant rayer facilement par l'ongle; donnant de l'eau par la calcination; soluble avec facilité dans l'acide chlorhydrique avec formation de gelée.

Il se trouve en petits rognons au milieu des amas de peroxyde de manganèse de Saint-Pardoux, près de Nontron, dans le département de la Dordogne.

Sa formule est :

$$Fe^2O^3,3SiO^2,5HO.$$

Anthosidérite. — Ce minéral provient de Timpoboenba dans la province de Minas Geraès, au Brésil; il forme une veine dans le fer oligiste connue sous le nom de sidérocriste, dont la disposition est schisteuse; cette veine est parallèle au sens de la cristallisation, elle se compose de filaments déliés d'un jaune brunâtre, analogues à la variété d'oxyde de titane des environs de Moutiers, en Savoie; ces filaments, dont la disposition est généralement droite, sont cependant aussi par bouquets radiés. L'anthosidérite a de l'analogie avec le cacoxène, mais il fait feu au briquet. Sa pesanteur spécifique est environ de 3,6.

La formule est :

$$2Fe^2O^3,9SiO^2,2HO.$$

III. SILICATES DOUBLES

A. SILICATES ANHYDRES

1° SILICATES CONTENANT LES MÉTAUX SURTOUT A L'ÉTAT DE PROTOXYDE

Péridot. — La couleur du péridot est un vert jaunâtre, un vert olive clair, qui fait désigner ce minéral sous le nom d'olivine; toutefois cette dénomination ne s'appliquait pas indistinctement à tous les échantillons; les cristaux étaient plus spécialement désignés sous le nom de chrysolithe, tandis que la variété granulaire portait celui d'olivine.

La cassure du péridot est conchoïde et éclatante; il présente un clivage difficile dans le sens de la modification g^1. Il est transparent ou au moins fortement translucide; son éclat est vitreux.

La dureté du péridot est de 5,6; il raye difficilement le verre; sa pesanteur spécifique varie de 3,3 à 3,4. D'après Haidinger, le péridot taillé pèse 3,410. Stromeyer a trouvé la pesanteur spécifique de l'olivine, disséminée dans le fer de Pallas, de 3,344.

Au chalumeau, le péridot oriental et l'olivine sont infusibles. L'olivine est soluble

dans les acides, le péridot oriental s'attaque plus difficilement, mais cependant l'acide chlorhydrique le dissout en faisant gelée. Dans l'acide nitrique, le péridot perd sa couleur. Il cristallise dans le système du prisme orthorhombique. L'angle du prisme est de 120° 40'. Les dimensions du prisme sont B : H :: 5 : 2.

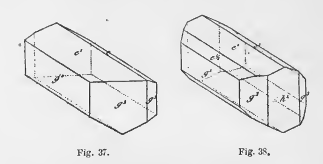


Fig. 37. Fig. 38.

Les cristaux les plus simples sont ceux du Vésuve et du Puy. Ils n'offrent aucune des faces de la forme primitive, on peut les considérer comme des octaèdres allongés, résultant des faces g^1, g^3 et e^1.

Sa formule est MgO,FeO,SiO^2.

Hedenbergite.—Cette variété de pyroxène est caractérisée, sous le rapport de la composition, par le remplacement de la magnésie par l'oxyde de fer; cependant il est rare que l'hedenbergite ne contienne pas de trace de magnésie. C'est cette variété que Beudant a classée comme la seconde espèce de pyroxène; il réunit à l'hedenbergite le pyroxène des volcans, ou l'augite de Werner. Celle-ci offre des caractères particuliers, tandis que l'hedenbergite passe presque insensiblement au diopside par augmentation successive de l'oxyde de fer et la diminution de la magnésie.

La pesanteur spécifique de l'hedenbergite est de 3,1 environ; elle est fusible en émail noir.

Sa formule est CaO, FeO, $2Sio^2$.

Augite. — C'est un pyroxène contenant du protoxyde de fer, de la magnésie et de la chaux en proportions variables, mais contenant pour 1 équivalent de base 1 équivalent de silice :

$$(Ca,Mg,Fe)O,SiO^2.$$

L'augite dérive, comme le diopside, d'un prisme rhomboïdal oblique sous les angles de P sur M = 100°25' et MM = 87°5', mais les formes secondaires de ses cristaux sont différentes, du moins en apparence; ils sont en prismes à 6 faces aplaties, par suite de l'élargissement de la modification h^1; en outre, leur terminaison a lieu généralement par le biseau e^1,e', qui est très développé; et si d'autres facettes viennent s'y joindre comme dans les cristaux (fig. 43), elles sont fort petites et n'altèrent pas la forme générale du pointement. Les cristaux de cette variété de pyroxène sont très fréquemment terminés; on en voit de complets dans presque

tous les basaltes et dans un grand nombre de laves; ces cristaux, presque toujours assez raccourcis, offrent, quand on place la face g^1 horizontalement, la disposition générale d'un octaèdre cunéiforme (fig. 44). Assez fréquemment les cristaux sont

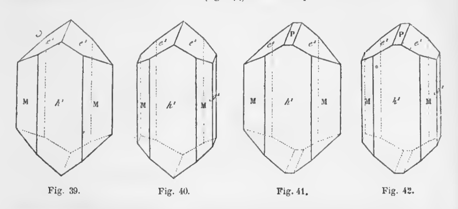


Fig. 39. Fig. 40. Fig. 41. Fig. 42.

hémitropes; la face de jonction est parallèle à la modification h^1 (fig. 45). Le sommet supérieur simule celui d'un prisme rhomboïdal droit, mais le sommet inférieur offre un angle rentrant. On observe du reste presque toujours la trace de l'hémitropie sur les faces g^1.

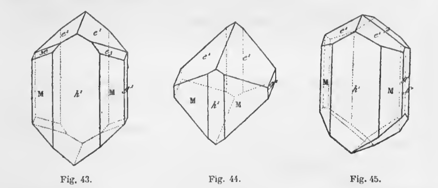


Fig. 43. Fig. 44. Fig. 45.

L'augite est d'un noir foncé, opaque même, en lames minces; sa poussière est brune; elle fond en un émail noir; elle raye difficilement le verre; sa densité varie entre 3,3 et 3,36.

Cummingtonite. — La cummingtonite, décrite par Dewey, présente tous les caractères de l'antophyllite; elle est en fibres grossières passant à la structure bacillaire; sa couleur est le gris de cendre avec un éclat soyeux assez vif. Sa composition se rapporte à celle de l'antophyllite et par suite de l'amphibole, en admettant toutefois que la soude remplace en partie la magnésie. La forte proportion de fer rapprocherait la cummingtonite de l'arfvedsonite, elle viendrait se ranger naturellement à côté de celle du Groënland, qui contient comme ce minéral 8 pour 100 d'alcali. Sa pesanteur spécifique est, d'après Thomas Mür, de 3,201.

Hypersthène. — Sa composition est $2(MgO,SiO^2)FeO,SiO^2$.

On a observé dans l'hypersthène quatre clivages, deux sous l'angle de 87 degrés parallèles aux faces verticales de la forme primitive, et deux perpendiculaires entre eux, parallèles aux modifications h^1 et g^1. Il en résulte que le prisme est rhomboïdal, et comme l'angle de 87 degrés est presque exactement celui du pyroxène, l'hypersthène se confond, sous le rapport cristallographique, avec le pyroxène.

L'hypersthène a une cassure éminemment lamelleuse. Le clivage le plus facile est suivant h^1 ; néanmoins on obtient des fragments dans lesquels les clivages suivant M sont distincts : sa couleur est le noir, avec éclat métalloïde, ou le rouge cuivreux avec un éclat bronzé. Elle raye le verre et elle est rayée par le quartz ; la pesanteur spécifique de l'hypersthène de l'île Saint-Paul est de 3,389. Cette variété est la paulite de Werner.

Exposée dans le tube d'essai, elle ne change pas d'aspect ; au chalumeau, elle fond aisément en un verre opaque d'un vert grisâtre.

Pyrosmalite. — Ce minéral, découvert dans la mine de Bjelke, près de Nordmak, dans le Wermland, a été nommé par Hausmann pyrosmalite, par suite de la propriété qu'il possède de donner une forte odeur d'acide chlorhydrique par l'action du chalumeau. Il constitue des cristaux imparfaits d'un gris verdâtre, ayant un clivage facile parallèlement à leur base, et que l'on rapporte au prisme hexagonal régulier. Les cristaux mesurables sont très rares.

La dureté de la pyrosmalite est de 4,5 ; sa pesanteur spécifique, de 3,081. Son éclat est nacré, surtout sur les faces du clivage. Chauffée dans le tube d'essai, elle donne d'abord de l'eau ; la chaleur augmentant, on obtient une substance jaune qui se dissout par gouttelettes de la même couleur dans les dernières traces d'eau. On reconnaît aisément que ce liquide contient du sulfure de fer.

Sa composition paraît répondre à la formule suivante [Hisinger] :

$$MnO,SiO^2 + FeO,SiO^2 + \frac{1}{15}(Fe^2Cl^3,3Fe^2O^3,3HO).$$

Anthophyllite. — Ce minéral se rapproche beaucoup de l'amphibole par sa composition et l'angle des deux plans de clivage 124°30'. Sa densité varie entre 3,1 et 3,2. Sa dureté est 5,5.

Sa formule est :

$$3(MgO,SiO^2),FeO,SiO^2.$$

2° SILICATES CONTENANT DES PEROXYDES

Grenat Almandin. — Sa composition est $3FeO,Al^2O^3,3SiO^2$. Souvent le manganèse remplace une partie du fer en proportion équivalente. Il cristallise dans le système cubique. Ses formes les plus fréquentes sont le dodécaèdre rhomboïdal et le trapézoèdre. On trouve aussi des cristaux portant les facettes de ces deux formes. Les autres formes sont plus rares, principalement celles qui portent les faces du cube.

Sa densité varie entre 3,85 et 4,3 ; sa dureté est voisine de 7.
Il contient parfois jusqu'à 17 pour 100 de protoxyde de manganèse.

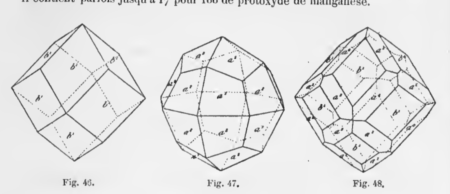


Fig. 46. Fig. 47. Fig. 48.

Andradite. — On a désigné sous ce nom un silicate de sesquioxyde de fer et de chaux. Il est voisin par sa composition de la rothoffite. Sa formule est

$$3CaO,Fe^2O^3,3SiO^2.$$

C'est aussi un grenat ; il cristallise comme l'almandin ; sa dureté est la même ; sa couleur est d'un brun plus ou moins foncé. Sa densité varie entre 3,64 et 4.

Bredbergite. — Il appartient au même groupe que le précédent par ses propriétés ; on en a fait une espèce distincte parce qu'elle contient de la magnésie qui a remplacé une partie de la chaux. Sa formule est :

$$3CaO,3MgO,2Fe^2O^3,6SiO^2.$$

Allanite. — On a désigné par ce nom un minéral de composition assez variable, mais appartenant toujours à la même famille des grenats. Il contient, outre le fer et l'alumine, du calcium, du lanthane et du didyme en proportions variables. Sa o rmule paraît être :

$$3(Ca,Fe,La,Di)O,(Al,Fe)^2O^3,3SiO^2.$$

Epidote. — Ce minéral est le type d'une famille importante, dont les espèces diffèrent les unes des autres par la proportion différente des bases qui y entrent. Le type de cette famille est :

$$6MO,4M^2O^3,9SiO^2.$$

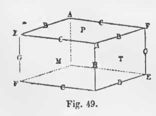


Fig. 49.

Les épidotes qui contiennent du fer paraissent se rapprocher d'une moyenne, exprimée par la formule

$$18CaO,(4Fe^2O^3,8Al^2O^3)27SiO^2.$$

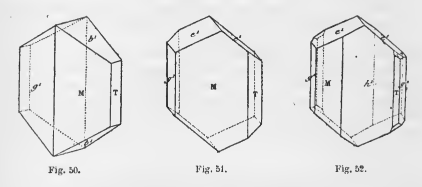


Fig. 50. Fig. 51. Fig. 52.

Les épidotes cristallisent dans le système du prisme rhomboïdal oblique. Dufrénoy prend pour forme primitive un prisme droit à base parallélogramme (angle du parallélogramme MT = 110°,8). La modification g^1 de ce prisme est la

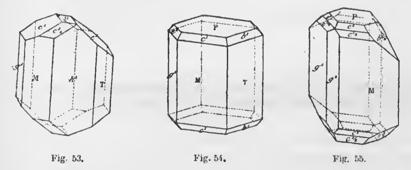


Fig. 53. Fig. 54. Fig. 55.

base P du prisme rhomboïdal oblique et les modifications c^1 sont les faces M du prisme rhomboïdal oblique. Dufrénoy a choisi ce système de notation malgré son caractère d'exception pour la commodité des notations.

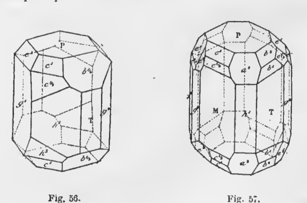


Fig. 56. Fig. 57.

Les cristaux d'épidote sont souvent maclés. Les formes les plus fréquentes et les plus simples sont représentées par les figures suivantes : 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57.

L'épidote raye le verre avec facilité ; sa dureté est représentée par le nombre 6,5 ; sa pesanteur spécifique varie de 3,26 à 3,45 ; sa cassure est inégale.

Ilvaïte. — L'ilvaïte se trouve en cristaux, en masses bacillaires et en masses amorphes. Sa couleur est le noir foncé, tirant quelquefois sur le brun, sa cassure est résineuse, un peu métalloïde et assez éclatante ; elle raye fortement le verre et est rayée par le feldspath. Sa pesanteur spécifique varie de 3,825 à 3,994. Chauffée à la simple flamme d'une bougie, elle devient magnétique ; exposée au chalumeau elle se fond aisément en un verre opaque ; elle est soluble dans l'acide chlorhydrique.

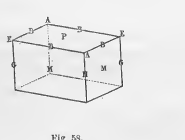


Fig 58.

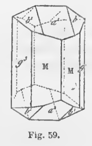


Fig. 59.

Les cristaux d'ilvaïte dérivent d'un prisme rhomboïdal droit, sous l'angle de 112°38′ dans lequel les dimensions sont à peu près dans le rapport

$$B : H :: 1\,000 : 368,39.$$

Les cristaux possèdent un clivage difficile parallèlement à la modification h^1 ; on observe quelquefois, sur les faces du biseau, un chatoiement assez prononcé (fig. 58).

La plupart des cristaux sont bruns extérieurement par une petite couche d'hydrate d'oxyde de fer ; ils sont en général terminés par un pointement dans lequel le biseau a^2 domine (fig. 59).

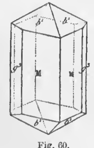


Fig. 60.


Fig. 61.

Dans presque tous les cristaux, les faces b existent en concurrence avec le biseau a^2, quelquefois elles deviennent dominantes, et le prisme est terminé par un

pointement à quatre faces ainsi qu'on le remarque dans la figure 60. Beaucoup de cristaux portent plusieurs faces verticale h^3 et g^3, qui leur donnent une disposition cannelée; dans quelques-unes (fig. 61) les faces g^3 dominent et le pointement paraît irrégulier. Très rarement on aperçoit une base.

Sa composition répond à la formule

$$6CaO,12FeO,4Fe^2O^3,15SiO^2,$$

ou d'après Staedeler à

$$6CaO,12FeO,3Fe^2O^3,3HO,12SiO^2.$$

Lépidomélane. — Ce minéral, qui provient de Presberg en Wermeland, a été décrit et analysé par Soltmann : il est en petits cristaux, ou en écailles dépassant rarement $0^m,002$ ou $0^m,003$, dont la forme quoique irrégulière se rapproche cependant d'une table à 6 faces; ces écailles sont d'un noir d'aile de corbeau, elles donnent par réfraction une couleur d'un vert très vif, avec éclat adamantin; en parties minces, la lépidomélane est transparente ; sa poussière est vert de montagne; sa pesanteur spécifique est de 3; les petits cristaux de lépidomélane ne sont pas isolés; ils constituent des masses grenues et un peu schistoïdes. Ce minéral se présente en masse noire résinoïde à surface courbe, mais non lamelleuse. L'acide nitrique et l'acide hydrochlorique attaquent aisément la lépidomélane, en laissant la silice sous forme d'écailles molles et nacrées.

Sa composition, un peu incertaine, paraît voisine de la formule

$$(K,Na,Ca,Mg,Mn,Fe)O(Al,Fe)^2O^3,2SiO^2.$$

Ægyrine. — C'est une hornblende confusément cristallisée, trouvée à Brewig. en Norvège ; elle est souvent mélangée de thorine. Sa composition est à peu près représentée par la formule

$$NaO,SiO^2 + CaO,SiO^2 + FeO,SiO^2 + Fe^2O^3,3SiO^2.$$

Achmite. — L'achmite a été trouvée à Rundemyr, dans la paroisse d'Eger, située au sud de la Norvège; elle est en cristaux engagés dans du quartz amorphe, qui forme un filon dans le granit. Sa description en a été faite par Stromeyer, et c'est Berzélius qui en a donné la composition.

Les cristaux d'achmite sont allongés; on annonce qu'il en existe qui ont jusqu'à 1 pied de long. Leur forme dérive d'un prisme rhomboïdal oblique (fig. 62) qui offre à peu près les incidences du pyroxène; mais le rapport des dimensions est différent, savoir P sur $M = 100°$, M sur $M = 86° 56'$. B : H : : 5 : 2.

Les cristaux sont des prismes à 8 faces fortement aplatis par l'élargissement de la face h^1; la plupart sont terminés par un pointement aigu à 4 faces résultant de la modification e^3 (fig. 63). Quelquefois le biseau e^1 vient s'y joindre; enfin on en trouve également avec la base (fig. 64 et fig. 65).

Les cristaux d'achmite sont fréquemment maclés parallèlement à la face h^1; la symétrie du prisme rhomboïdal dérobe, au premier abord, l'existence de cette macle, mais la disposition des stries sur les faces du pointement la révèle bientôt.

L'achmite possède des clivages suivant les faces M et les modifications h^1 et g^1; ils sont, du reste, peu sensibles, et la cassure de ce minéral est conchoïde et iné-

gale ; sa couleur est le brun noirâtre ou le vert noirâtre ; translucide seulement sur les bords, son éclat est résineux.

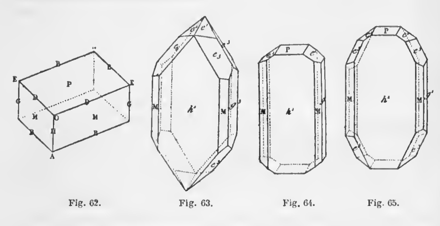


Fig. 62. Fig. 63. Fig. 64. Fig. 65.

Sa dureté est la même que celle du pyroxène. Sa pesanteur spécifique est, d'après Stromeyer de 3,240 ; Thomson l'a trouvée de 3,398.

Au chalumeau, elle fond aisément en un émail noir ; elle est inattaquable par les acides.

Arfvedsonite. — Nom donné par M. de Brooke à une variété d'amphibole remarquable par la grande proportion d'oxyde de fer qu'elle contient et qui a remplacé en grande partie les autres bases. Sa couleur est le noir de la hornblende ; elle est opaque, son éclat est résineux ; elle présente deux clivages faciles, lesquels sont, d'après M. Brooke, sous l'angle de 123°55′ ; l'angle correspondant de l'amphibole est de 124°34′ : c'est sur cette seule différence qu'est établie l'espace arfvedsonite. Elle fond au chalumeau en émail noir.

Sa composition peut se représenter par la formule

$$NaO,SiO^2 ; FeO,SiO^2 ; Fe^2O^3,3SiO^2.$$

Sa densité varie de 3,3 à 3,59 ; sa dureté égale 6.

Wichtine. — Ce minéral qui provient de Wichty, en Finlande, est noir, à cassure terne et faiblement conchoïde ; M. Laurent, qui en a donné la description, annonce qu'il présente des clivages conduisant à un prisme rhomboïdal presque rectangulaire. La wichtine raye le verre ; elle est fusible en émail et devient magnétique par l'action du chalumeau ; sa pesanteur spécifique est de 3,02 ; elle est inattaquable par les acides.

Sa formule est :

$$3[(Na,Ca,MgFe)O,SiO^2](Al,Fe)^2O^3,3SiO^2.$$

B. SILICATES HYDRATÉS

1° SILICATES DE PROTOXYDES

Krokidolite. — Klaproth a fait connaître ce minéral sous le nom de blaueisenstein, qui était également donné à du fer phosphaté. Pour éviter toute ambiguïté, Haussmann l'a désigné sous le nom de krokidolite, emprunté à sa texture fibreuse.

La krokidolite est bleu de lavande ; sa poussière est également bleue : elle se présente en masses amorphes et en masses fibreuses ; les filaments en sont un peu contournés et ils forment trois ou quatre petites couches superposées les unes aux autres, et séparées par du fer oxydulé ; l'éclat est nacré, un peu chatoyant, surtout sur les surfaces polies. Sa dureté est de 4 ; sa pesanteur spécifique est de 3,2. Elle fond facilement au chalumeau en une scorie noire attirable à l'aimant, ou en un verre noir ; les fibres exposées à la simple flamme d'une lampe à esprit-de-vin fondent même facilement. Soluble dans l'acide nitrique.

Sa formule paraît être la suivante :

$$6(Fe,Na,Mg)O,5SiO^2,2HO.$$

Hydrophite. — Ce silicate a pour formule

$$3(Fe,Mg)O,2SiO^2,2HO.$$

Sa densité est de 2,65 ; sa dureté est égale à 3.

2° SILICATES DE SESQUIOXYDES

Stilpnomélane. — Ce silicate de fer n'a été rencontré jusqu'ici qu'à Obergründ, non loin de Zuchmanlel, dans la Silésie autrichienne ; il se présente en masses, avec une texture feuilletée, d'un noir foncé ; mais il prend une nuance verdâtre quand la matière est réduite en poudre fine. Sa pesanteur spécifique est de 3,3 à 3,4 ; sa dureté est à peu près la même que celle de la chaux carbonatée.

Chauffée dans un tube, la stilpnomélane abandonne de l'eau ; elle fond au chalumeau sans addition, mais difficilement, en donnant une perle noire ; elle est attaquée seulement en partie par les acides.

Cronstedtite. — Ce minéral a été trouvé vers l'année 1818 à Przibram en Bohême ; il fut alors considéré comme une variété de tourmaline. Décrit par Zyppe à cette époque, il a été analysé en 1821, par le professeur Steinmann, qui lui a donné le nom de cronstedtite.

Il existe en prismes réguliers à 6 faces ainsi qu'en cristaux radiés formant des rognons orbiculaires ; les aguilles qui composent ces groupes sont des pyramides triangulaires, appartenant à des pointes d'un rhomboèdre aigu, que l'on peut con-

sidérer comme la forme primitive de la cronstedtite ; ce minéral forme, en outre, des masses cristallines et réniformes. Les cristaux présentent un clivage parallèle

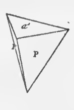


Fig. 66.

à la base ; la couleur de la cronstedtite est d'un brun foncé ou d'un vert noirâtre très luisant ; aussi tendre que la chaux sulfatée, elle donne, quand on la raye, une poussière d'un vert poireau foncé ; son éclat est résineux ; opaque, en lames minces. Sa pesanteur spécifique est de 3,348.

Sa composition est :

$$3FeO,SiO^2 + Fe^2O^3,SiO^2, + 3HO.$$

Glauconite. — On désigne sous ce nom un silicate amorphe dont la densité varie entre 2,2 et 2,4 et qui présente la composition suivante :

$$2(Fe,K)O,2Fe^2O^3,9SiO^2,6HO.$$

Palagonite. — Silicate amorphe; densité comprise entre 2,4 et 2,7 ; dureté entre 4 et 5. Composition :

$$3(Mg,Ca)O,2(Fe,Al)^2O^3,6SiO^2,4HO.$$

Voigtite. — Densité 2,91 ; dureté voisine de 2,5. Composition :

$$3FeO,Al^2O^3,3SiO^2,3HO.$$

Jollyte. — Amorphe ; densité 2,61 ; dureté 3. Formule :

$$6(Fe,Mg)O,4Al^2O^3,9SiO^2,12HO.$$

Prochlorite. — Densité entre 2,78 et 2,96 ; dureté 1,5. Formule :

$$6FeO,6MgO,3Al^2O^3,7SiO^2,9HO.$$

Corundophilite. — Densité 2,90 ; dureté 2,5. Formule :

$$2FeO,4MgO,2Al^2O^3,3SiO^2,6HO.$$

Chloritoïde. — Densité 3,5 ; dureté entre 5,5 et 6. Composition :

$$FeO,Al^2O^3,SiO^2,HO.$$

Thuringite. — Densité entre 3,15 et 3,2 ; dureté 2,5. Formule :

$$4FeO,2(Fe,Al)^2O^3,3SiO^2,4HO.$$

ANALYSE

DOSAGE DU FER

Nous nous bornerons à parler du dosage du fer lorsque ce métal est seul, en renvoyant le lecteur à l'article *Analyse* pour les séparations.

I. Protoxyde de fer. — La plupart des combinaisons du protoxyde de fer sont solubles dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique ou sulfurique. Le choix de ce dernier acide est préférable quand on dose le fer en liqueurs titrées. Pour les combinaisons qui résistent à cette action, on peut les chauffer avec de l'acide sulfurique (3 parties d'acide monohydraté pour 1 partie d'eau) dans des tubes scellés à 210 degrés. On attaque en outre en général les silicates de fer par un mélange d'acide chlorhydrique (2 parties) et d'acide fluorhydrique (1 partie).

Les méthodes que l'on emploie le plus généralement sont : 1° la transformation en peroxyde (par l'acide azotique) et le dosage à cet état (voir plus loin *Sesquioxyde de fer*) ;

2° En précipitant à l'état de sulfure pur que l'on pèse sous cet état ou que l'on transforme en peroxyde ;

3° Par une analyse volumétrique directe.

1° Transformation en peroxyde. Cette transformation peut s'effectuer de plusieurs façons. En faisant passer dans la liqueur un courant de chlore ou en y jetant par petites portions du chlorate de potasse. Ce procédé s'applique à tous les dosages de fer ; les procédés suivants ne s'appliquent qu'à un dosage spécial.

Quand on peroxyde le fer avec de l'acide azotique en léger excès, le fer doit être précipité à l'état de sesquioxyde par l'ammoniaque.

Quand on le peroxyde dans sa dissolution chlorhydrique au moyen du bioxyde de manganèse ou du permanganate de potasse, on ne peut le doser qu'en liqueur titrée. (Pour ces dosages, voir plus loin au *Peroxyde*.)

DOSAGE DU PROTOXYDE DE FER PAR LES LIQUEURS TITRÉES

Ce procédé repose sur l'emploi du permanganate de potasse. Ce corps d'un violet foncé est réduit par le sulfate de fer et devient incolore. La réaction est exprimée par la formule suivante :

$$10FeO,So^3 + 8HO,So^3 + KO,Mn^2o^7 = 5(Fe^2O^3,3So^3) + KO,So^3 + 2(MnO,So^3) + 8HO.$$

Cette réaction marche très bien avec l'acide sulfurique et beaucoup moins bien avec l'acide chlorhydrique, parce que l'acide chlorhydrique est plus ou moins décomposé par le permanganate avec dégagement de chlore. Certains auteurs l'emploient cependant en présence de l'acide chlorhydrique. Ils indiquent les précautions à prendre : on doit fixer le titre du caméléon dans les mêmes circonstances (même concentration d'acide, même température) que dans l'analyse elle-même. Cette complication rend illusoire l'avantage des liqueurs titrées que l'on emploie d'ordinaire à cause de leur simplicité.

Pour doser une solution sulfurique de sel ferreux par le caméléon, on ajoute une certaine quantité d'acide sulfurique, s'il n'y en a pas assez, et l'on y verse du caméléon titré jusqu'à ce que la dernière goutte ajoutée donne au liquide une teinte rose permanente. En opérant avec la solution de fer tiède, les décolorations se font plus rapidement et l'on opère ainsi plus vite. Ces décolorations sont un peu lentes, surtout au début et à froid. Cette méthode est rapide et exacte.

La liqueur de permanganate que l'on emploie est d'ailleurs titrée au préalable soit avec l'acide oxalique, soit avec le fer pur, soit avec le sulfate double de fer et d'ammoniaque qui s'oxyde moins facilement que le sulfate de fer ordinaire. Voici les quantités de fer, d'acide oxalique cristallisé et de sulfate double qui décolorent 31gr,62 de permanganate de potasse.

Fer	56
Acide oxalique	63
Sulfate double	392

II. — Peroxyde de fer. — Certains composés de peroxyde de fer sont solubles dans l'acide chlorhydrique à froid ou à chaud ; d'autres exigent même l'emploi de l'acide sulfurique concentré ; on est parfois obligé de réduire d'abord le corps dans un courant d'hydrogène au rouge ; on le dissout ensuite dans un acide.

En général on dose le sesquioxyde de fer en le précipitant à l'état d'hydrate, ou, dans le cas où il est combiné à des oxacides volatils par simple calcination.

On peut aussi le doser à l'état de sulfure, ou le précipiter à cet état et le transformer ensuite en peroxyde.

1° Pour doser le peroxyde de fer à l'état de protoxyde, on précipite sa dissolution par l'ammoniaque : on lave le précipité par décantation à plusieurs reprises, on filtre jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus de matières salines, mêmes volatiles (1), on sèche et on calcine.

(1) La présence du chlorhydrate d'ammoniaque par exemple, doit être évitée, car bien que ce sel soit volatil, il a une action nuisible : il se formerait du chlorure de fer volatil constituant une perte.

2° Pour doser le fer à l'état de sulfure, on neutralise la solution par un léger excès d'ammoniaque (qui précipite un peu de fer), puis on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque, du sulfhydrate d'ammoniaque et on achève de remplir le ballon avec de l'eau distillée ; on laisse le tout, exposé à une douce chaleur, jusqu'à ce que le précipité soit rassemblé ; on décante dans un autre vase et on lave à plusieurs reprises par décantation en réunissant ensemble toutes ces eaux de lavage. Ce traitement une fois fini, on commence alors à verser les eaux de lavage sur un filtre ; puis quand elles sont épuisées, on verse le précipité sur ce filtre et on lave sans interruption avec de l'eau contenant du sulfhydrate d'ammoniaque. Il est bon de recouvrir l'entonnoir avec une lame de verre pendant les filtrations pour éviter l'oxydation du sulfure et sa transformation en sulfate.

Le sulfure de fer ainsi obtenu, on peut le peser ou le dissoudre dans l'acide chlorhydrique, chasser l'acide sulfhydrique en chauffant, et doser le protochlorure par un des moyens précédemment indiqués. Pour peser le sulfure de fer, on le place dans un creuset taré, avec les cendres du filtre calciné et un peu de soufre ; on le chauffe ensuite dans un courant d'hydrogène.

3° Pour doser le peroxyde de fer par les liqueurs titrées, on le réduit à l'état de protoxyde que l'on dose ensuite par les procédés ordinaires. Pour effectuer cette réduction on a plusieurs procédés ; on peut employer un réducteur en excès, mais en quantité connue, et doser ensuite l'excès du réducteur employé. Mais c'est une méthode par reste et la méthode suivante est préférable, quoique un peu plus lente.

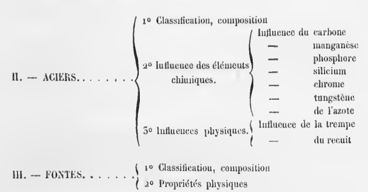
On dissout le composé ferreux dans de l'acide sulfurique, en évitant la présence des azotates ou de l'acide azotique libre. On chauffe légèrement la solution dans un ballon et on y projette des fragments de zinc de façon à avoir un dégagement d'hydrogène ; il faut avoir soin que le zinc ne contienne pas de fer, ou que s'il en contient que ce soit en très petite quantité et qu'on l'ait déterminée au préalable sur un autre fragment du zinc employé ; pour éviter l'action de l'air on fait aussi passer un courant d'acide carbonique dans la solution. Quand tout le fer est réduit, ce qui se voit bien, surtout à chaud, par la décoloration de la liqueur, on attend que l'excès de zinc soit dissout, puis on laisse refroidir dans le courant d'acide carbonique. Ceci fait, on décante en laissant les flocons de plomb dans le flacon autant que possible ; on les lave à plusieurs reprises et on ajoute à la liqueur précédente les eaux de lavage. On procède ensuite au dosage par le permanganate, selon le procédé décrit plus haut (voir *Protoxyde*).

On a proposé tout récemment (1) de doser les sels de peroxyde de fer au moyen d'une dissolution titrée d'hyposulfite de soude qui agit comme réducteur. On s'assure que la réduction est complète au moyen du salicylate de soude qui donne avec une trace de sel de peroxyde de fer une coloration intense qui disparaît par la réduction du sel de fer. Pour appliquer cette méthode, on dissout les sels de fer dans de l'eau légèrement acidulée par de l'acide chlorhydrique.

(1) Bruel. *Comptes rendus*, XCVII, 954.

ACIERS, FONTES[1]

I. — PRÉLIMINAIRES, DÉFINITIONS.



IV. — ANALYSE DES FERS, ACIERS, FONTES.

PRÉLIMINAIRES, DÉFINITIONS

Il est difficile de définir exactement ce que l'on doit entendre par les mots fer, acier, fonte. Si l'on se place au point de vue de la composition chimique, on trouve que des métaux jouissant de propriétés physiques voisines peuvent différer beaucoup par leur composition.

Ce qui sert en général à distinguer le fer de l'acier, c'est la propriété que possède ce dernier de pouvoir recevoir la trempe, mais on comprend que les aciers les plus voisins du fer par leur composition ne doivent prendre qu'une trempe très faible et qu'entre les fers les moins doux et les aciers les moins carburés, il y a continuité et que l'on ne peut d'une manière certaine assigner, autrement que par une convention arbitraire, où finit le fer et où commence l'acier ; et même il arrive ceci, c'est que certains métaux trempés à l'eau ou à l'huile ne prennent pas la trempe et doivent dès lors être considérés comme fers, mais que trempés dans l'eau acidulée ils prennent la trempe d'une manière sensible (voir plus loin *Influence de la trempe*).

Le fer et l'acier se distinguent de la fonte par leur malléabilité qui n'existe pas pour cette dernière.

(1) Nous ne nous occuperons, dans ce qui va suivre, des aciers et des fontes qu'au point de vue purement chimique en insistant spécialement sur l'influence de la composition chimique sur les propriétés physiques des aciers. Nous renverrons le lecteur, pour la partie technique, à l'article spécialement consacré à l'industrie des fers.

Si l'on ne considère que des métaux purs, c'est-à-dire ne contenant que du fer et du carbone, diverses expériences et notamment celles des usines de Terre-Noire paraissent démontrer qu'une teneur de 0,150 pour 100 suffit pour que le fer carburé commence à posséder la propriété caractéristique de l'acier, à savoir, la faculté de prendre la trempe; une teneur de 1,50 pour 100 fixe la limite au delà de laquelle le fer carburé cesse d'être malléable. Par conséquent, en dessous de la teneur de 0,15 pour 100, le fer carburé est du fer proprement dit; entre 0,15 et 1,50 pour 100, s'échelonnent les diverses variétés de l'acier et à 1,50 pour 100 commencent les fontes.

Mais le carbone n'est pas le seul métalloïde qui influe sur les propriétés physiques du fer; en introduisant dans le métal une certaine dose de silicium ou de manganèse, on doit employer une quantité moindre de carbone pour obtenir le même résultat. Aussi n'a-t-on pas pu fonder une classification pratique au moyen de la composition chimique; on a alors proposé différents essais mécaniques, tels que la charge de rupture et l'allongement produit par cette charge; on a voulu à tort ne se servir que de l'allongement à la rupture, mais les nombres fournis par ce procédé ne donnent des résultats satisfaisants que pour les métaux ne contenant que du carbone. On a proposé avec raison de joindre à ces essais des essais de choc, certains métaux tout en résistant bien à des charges considérables ne peuvent supporter le choc; cette propriété est fâcheuse dans la pratique et l'on n'en serait pas averti si l'on ne faisait que des essais de rupture; il est vrai que l'analyse chimique pourrait renseigner à cet égard, ces métaux fragiles étant en effet riches en phosphore.

Quelles que soient les difficultés que l'on rencontre dans la définition des fers carburés, il est d'une haute importance d'en adopter une, même provisoire; on a proposé plusieurs solutions. Nous nous arrêterons à la suivante par suite de l'autorité des ingénieurs de divers pays qui l'ont adoptée.

Voici la proposition qu'un comité international a faite à l'exposition de Philadelphie pour fixer le sens des mots fer et acier.

« Considérant que la fabrication des fers doux malléables fondus, tant par les procédés Bessemer et Siemens-Martin, que par la fusion au creuset, semble réclamer une nouvelle nomenclature des produits ferreux, afin d'éviter tout malentendu;

« Considérant, en effet, que le mot acier, par lequel ces fers doux sont désignés en Angleterre et aux États-Unis, dans les relations commerciales et dans les forges, ne les distingue pas des anciens aciers proprement dits qui jouissent de la propriété spéciale de durcir par la trempe;

« Considérant qu'une nomenclature commune à toutes les langues semble désirable aussi bien au point de vue commercial qu'au point de vue scientifique, puisque déjà des procès sont engagés sur le vrai sens du mot acier;

« Considérant, enfin, que le caractère des fers fondus, doux ou durs, c'est-à-dire leur parfaite homogénité due à la fusion, peut tout aussi bien être exprimé par un autre terme que par le vieux mot acier, nom qui convient de laisser aux composés malléables du fer qui durcissent par la trempe; recommande l'adoption de la nomenclature suivante :

« I. — Tout composé ferreux malléable, comprenant les éléments ordinaires de

ce métal, et obtenu soit par la réunion de masses pâteuses, soit par paquetage ou par tout autre procédé n'impliquant pas la fusion, et qui d'ailleurs ne durcit pas sensiblement par la trempe, bref tout ce que l'on a désigné jusqu'à ce jour par le nom de fer doux (wrought-iron, anglais) sera appelé à l'avenir fer soudé (weld-iron, anglais; schweiss-eisen, allemand).

« II. — Tout composé analogue qui, par une cause quelconque, durcit sous l'action de la trempe, et fait partie de ce qu'on appelle aujourd'hui : acier naturel, acier de forge, ou plus particulièrement acier puddlé (puddled-steel) sera appelé acier soudé (weld-steel, anglais; schweiss-stahl, allemand).

« III. — Tout composé ferreux malléable, comprenant les éléments ordinaires de ce métal, qui aura été obtenu et coulé à l'état fondu, mais qui ne durcit pas sensiblement sous l'action de la trempe, sera appelé fer fondu (ingot-iron, anglais; (fluss-eisen, allemand).

« Enfin IV. — Tout composé pareil, qui, pour une cause quelconque, durcit sous l'action de la trempe, sera appelé acier fondu (ingot-steel, anglais; fluss-stahl, allemand). »

II. ACIERS

Cette définition posée, il devenait nécessaire de subdiviser la classe si importante des aciers de façon à permettre à l'industriel de désigner le numéro de l'acier dont il a besoin pour un ouvrage déterminé.

La classification suivante reposant sur la résistance à la rupture possède l'avantage d'être pratique par suite de l'importance considérable de cette donnée. On ne devra pas, néanmoins, oublier qu'il y a d'autres propriétés dont il faut tenir compte : telle est par exemple, la résistance aux chocs. Les aciers phosphoreux offrent un exemple frappant d'aciers résistant à la rupture, mais fragiles sous les chocs.

1° CLASSIFICATION DES ACIERS

Voici la classification proposée par M. Deshayes, ingénieur à Terre-Noire, pour les produits aciéreux. Il les divise en six classes :

I. Aciers extra doux exceptionnels ou mieux fers fondus pour lesquels. .	$R < 45$ kilg. par mmq.
II. Aciers très doux proprement dits correspondant à.. . .	$R > 40$ kil. mais < 50 kil. par mmq.
III. Aciers doux ordinaires..	$R > 50$ kil. mais < 60 kil. par mmq.
IV. Aciers durs ordinaires..	$R > 60$ kil. mais < 70 kil. par mmq.
V. Aciers très durs.	$R > 70$ kil. mais < 80 kil. par mmp.
VI. Aciers très durs exceptionnels.	$R > 80$ kil. mais < 90 kil. par mmq.

($R =$ Résistance)

I. — Un acier de cette classe, supposé exempt de manganèse, ne doit pas contenir plus de 0,300 de carbone. Mais comme dans la pratique on a toujours un métal contenant autre chose que du carbone, on peut dire que la composition type de cette classe comporte 0,180 de carbone et 0,250 de manganèse.

II. — A Terre-Noire, on considère qu'un métal de deuxième série correspond en moyenne à la composition suivante :

Carbone	de 0,170 à 0,180 pour 100.
Manganèse	de 0,300 à 0,320 —
Phosphore	de 0,060 à 0,070 —
Soufre	0,030 environ —
Silicium	traces.

III. — En considérant les aciers les plus purs, exempts ou à peu près de manganèse, et aussi de silicium, soufre et phosphore, c'est-à-dire les aciers exclusivement carburés, une résistance de 50 à 60 kilogrammes correspondra à une teneur en carbone de 0,500 à 0,700 pour 100 au maximum.

En introduisant dans l'acier une dose de manganèse voisine de 0,500 pour 100, on pourra encore obtenir une résistance de 50 kilogrammes avec 0,300 de carbone et une résistance de 60 kilogrammes avec 0,500 ou 0,600 de carbone.

En élevant la teneur en manganèse à 0,800 ou 1 pour 100 et laissant la teneur en carbone voisine ou un peu inférieure à 0,300 pour 100, on obtient des aciers fort remarquables au point de vue de l'élasticité et de la résistance vive de rupture,

D'autre part, en maintenant le manganèse voisin de 0,600 ou de 0,800, le carbone voisin de 0,300, le phosphore entre 0,250 et 0,400, on obtient des charges se maintenant autour de 55 à 60 kilogrammes avec un allongement assez considérable.

IV. — Sauf les aciers fabriqués au creuset, il est rare que l'on obtienne les métaux de la quatrième classe sans une certaine quantité de manganèse ; ils correspondent pour ceux exempts de manganèse à une teneur en carbone de 0,650 à 0,800 maximum, mais dès que la proportion de manganèse est voisine de 0,500, il est nécessaire d'abaisser la proportion de carbone à 0,500 ou 0,600.

V. — Les métaux carburés qui peuvent servir de types à la cinquième classe, contiennent 0,800 à 1,000 pour 100 de carbone, avec des traces de manganèse ; mais ces aciers simplement carburés sont assez rares, à moins qu'ils ne soient fabriqués au creuset. Dans la plupart des cas, au contraire, les aciers très durs contiennent une proportion moindre de carbone, proportion qui descend à 0,700 ou 0,800 lorsqu'on a affaire à des métaux légèrement manganésés, à 0,500 de manganèse, ou qui même s'abaisse à 0,600 environ pour les aciers durs par le manganèse; ils sont quelquefois employés sous le nom d'aciers diamantés; leur teneur en manganèse se maintient alors généralement autour de 1 pour 100.

Enfin, il existe des aciers pouvant se ranger dans cette classe, qui ne contenant que 0,500 de carbone ont une résistance voisine de 80 kilogrammes, grâce à une proportion de manganèse qui peut, dans certains cas, monter jusqu'à 1,50 pour 100.

VI. — Les aciers de la sixième classe, s'ils sont simplement carburés, doivent avoir une teneur en carbone au moins égale à 1 pour 100 ; s'ils sont manganésés et carburés, ils correspondent à une teneur en manganèse de 0,500 à 2,000 pour 100 avec au moins 0,500 de carbone pour obtenir 80 ou 85 kilogrammes de résistance. S'ils sont tungstatés ou chromés à 1 pour 100 de tungstène ou de chrome, il est

difficile de les obtenir sans une quantité de carbone ou de manganèse voisine de 0,500.

On a, sur les aciers, un grand nombre d'expériences faites, pour la plupart, par diverses grandes usines : nous utiliserons principalement, et nous avons déjà utilisé dans ce qui précède, les résultats des usines du Creusot et de Terre-Noire. Les expériences sur les fontes sont moins nombreuses et cela se comprend par l'importance moins grande que présentaient des essais de ce genre au point de vue pratique.

2° INFLUENCE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES

Influence du carbone sur les propriétés physiques de l'acier. — Ces expériences ont été faites sur des fers plus ou moins riches en carbone, mais contenant sensiblement la même proportion des autres métalloïdes.

Voici le tableau qui résume ces expériences :

TENEURS en CARBONE	ESSAIS PAR LA RUPTURE — charge à la limite d'élasticité — BARREAUX			charge à la rupture — BARREAUX			allongement proportionnel — BARREAUX			ESSAIS PAR LE CHOC — hauteur de chute maxima.	flèche maxima en milli-mètres.	OBSERVA-TIONS.
	non trempés.	trempés à l'huile.	trempés à l'eau.	non trempés.	trempés à l'huile.	trempés à l'eau.	non trempés.	trempés à l'huile.	trempés à l'eau.			
	kil.	kil.	kil.	kil.	kil.	kil.				m.		
0,150	18,2	32,8	30,8	36,4	46,8	45,4	32,5	28,6	19,0	4,00	87	Sans rupt.
0,490	25,0	44,6	48,0	48,0	70,5	78,0	24,8	12,0	2,5	4,00	62	id.
0,709	30,8	68,8		68,2	107,1		10,0	4,0		3,50	—	Rupture.
0,875	32,8	90,5	barreaux cassés à la trempe	73,2	106,0	cassés	8,4	1,0	cassés	2,50	—	id.
1,050	39,5	barreau cassé à la trempe		86,0	cassé		5,2	cassé		1,50	—	id.

Les barreaux soumis aux expériences de rupture avaient 20 millimètres de diamètre et 200 millimètres de longueur. Ceux qui ont servi aux essais par le choc avaient 100 millimètres de diamètre (section carrée); ils étaient placés sur des points d'appui distants de 1 mètre ; le mouton qui les frappait au milieu pesait 300 kilogrammes; on le faisait tomber de hauteurs successivement croissantes, jusqu'à ce que la rupture ait lieu.

Influence du manganèse. — Dans ces expériences, les proportions de carbone et des autres métalloïdes étaient sensiblement constantes ; en variant les proportions de manganèse, on a obtenu les résultats suivants :

TENEURS en MANGANÈSE.	ESSAIS PAR LA RUPTURE						ESSAIS PAR LE CHOC		
	charge à la limite d'élasticité — BARREAUX		charge à la rupture — BARREAUX		allongement proportionnel — BARREAUX		hauteur de chute maxima	flèche maxima en millimètres.	OBSERVATIONS.
	non trempés.	trempés à l'huile.	non trempés.	trempés à l'huile.	non trempés.	trempés à l'huile.			
	kil.	kil.	kil.	kil.			m.		
0,521	26,3	41,7	51,8	76,5	24,5	12	4,0	63	Sans rupture.
1,060	31,2	65,0	61,1	99,0	21,4	—	4,0	49	id.
1,305	41,2	barreaux fendus à la trempe	76,5	barreaux fendus	17,4	—	3,5	—	Rupture.
2,008	47,7		88,5		10,5	—	3,0	—	id.

Si l'on rapproche les résultats obtenus pour la série d'aciers au carbone de ceux obtenus pour la série d'aciers au manganèse, on constate que l'action du manganèse est tout à fait analogue à celle du carbone : la résistance du métal, sa faculté de prendre la trempe et sa fragilité sous les chocs croissent proportionnellement à la teneur en manganèse ; les aciers au manganèse paraissent un peu moins raides, à teneur égale, que les aciers au carbone et leur élasticité est un peu moindre. Si l'on voulait relier les propriétés résistantes d'un acier à sa teneur en métalloïdes, on pourrait compter ensemble la teneur en carbone et celle en manganèse, toutes deux concourant aux mêmes résultats.

Influence du phosphore. — Voici les résultats obtenus :

TENEURS en PHOSPHORE.	ESSAIS PAR LA RUPTURE						ESSAIS PAR LE CHOC		
	charge à la limite d'élasticité — BARREAUX		charge à la rupture — BARREAUX		allongement proportionnel — BARREAUX		hauteur de chute maxima	flèche maxima en millimètres.	OBSERVATIONS.
	non trempés.	trempés à l'huile.	non trempés.	trempés à l'huile.	non trempés.	trempés à l'huile.			
	kil.	kil.	kil.	kil.			m.		
0,247	33,0	41,0	55,2	71,5	23,5	17,0	4,00	41	Sans rupture.
0,273	36,2	42,0	56,2	76,5	24,0	17,75	3,50	—	Rupture.
0,398	37,8	44,2	59,7	80,0	25,25	—	2,00	—	id.

On peut conclure de ces résultats que le phosphore jouit, comme le carbone et le manganèse, de la propriété d'augmenter la charge de rupture et l'allongement du fer et lui donne la faculté de durcir par la trempe, mais il agit avec une moindre énergie toutefois que ces derniers métalloïdes. Ce qui caractérise en outre les fers phosphorés, c'est qu'ils sont beaucoup plus fragiles sous les chocs que les aciers au carbone et au manganèse.

En outre, le fer phosphoré est celui pour lequel la période d'élasticité est la

plus grande fraction de la période totale de résistance, en d'autres termes, c'est celui qui conserve son élasticité le plus près du point de rupture.

Au point de vue de la trempe, il y a encore entre les fers phosphorés et les aciers au carbone ou au manganèse une différence essentielle : alors que, dans ces derniers, la trempe a pour effet d'augmenter la résistance élastique comparativement à la résistance totale, c'est le contraire qui se présente pour les fers phosphorés : la résistance élastique est une plus faible fraction de la résistance totale dans le fer trempé à l'huile que dans le fer à l'état naturel.

Influence du silicium. — Cette influence a été moins complètement étudiée. Les deux résultats suivants paraissent contraire à ce que l'on pense en général :

Un fer contenant 3,351 pour 100 de silicium s'est rompu sous une force de 8 kilogrammes.

Un autre, ne contenant que 1 pour 100 de silicium, a supporté une charge de 9 kilogrammes et demi avant de se rompre. En même temps, ce dernier métal s'est trouvé moins fragile que le premier.

Influence du soufre. — On n'a à ce sujet aucune expérience méthodique, mais on sait que quelques dix millièmes de soufre suffisent à rendre le fer rouverin. Il est probable que le soufre augmente la résistance du fer à froid, mais il nuit à la faculté qu'a le fer de se souder à lui-même.

Influence du chrome. — MM. Jacob, Holtzer et Cie ont spécialement étudié les aciers au chrome et ceux au tungstène remarquables par leur résistance, leur ténacité et leur dureté après la trempe.

Voici dans quels termes ils rendent compte de leurs expériences :

« Notre attention a été attirée sur les aciers, il y a trois ans, par les résultats d'expériences faites aux États-Unis.

« Nous avons fait des essais pour contrôler ces résultats, et nous nous sommes convaincus par nous-mêmes que le chrome avec le carbone, en proportions convenables dans les aciers leur donnait une supériorité incontestable.

« Le chrome a pour effet d'élever, dans un acier non trempé, la charge à la rupture et surtout à la limite d'élasticité, tout en laissant à cet acier l'allongement correspondant à sa teneur en carbone, c'est-à-dire qu'un acier chromé, tout en présentant les résistances d'un acier dur, est moins cassant qu'un acier de même dureté simplement carburé.

« Le chrome allié au fer ne lui communique pas la propriété de prendre la trempe comme le fait le carbone ; mais un acier chromé et carburé prend plus vivement la trempe et devient plus dur qu'un acier à même teneur en carbone sans chrome.

« Non trempés, les aciers chromés sont en général très difficiles à casser à la masse après qu'on les a entaillés à la tranche ; ils ont une cassure très nerveuse.

« Par la trempe à une température convenable, ils prennent un grain très fin, à tel point que pour les fortes teneurs en carbone et en chrome, la cassure est, pour ainsi dire, vitreuse.

« Un acier à fortes teneurs de chrome et de carbone, soit 10 à 15 pour 1 000 de

carbone et 25 à 40 pour 1 000 de chrome, est tellement dur qu'il résiste aux outils ordinaires trempés. Mais un pareil acier devient cassant après la trempe à l'eau.

« Chauffé trop chaud ou trop longtemps pour la trempe, la cristallisation s'accentue et les aciers perdent leur solidité.

« Les aciers contenant du chrome se solidifient à une température plus élevée que ceux qui n'en contiennent pas; cet effet est déjà sensible à une teneur de 12 pour 1 000 de chrôme. Aussi pour fondre les aciers chromés, faut-il une température plus élevée, ce qui augmente le retrait des lingots et donne lieu à d'autres inconvénients d'autant plus difficiles à éviter que l'on coule des lingots plus gros.

« Nous considérons la supériorité des aciers chromés comme incontestable et leur usage comme devant prendre une grande extension, une fois que les difficultés de leur fabrication auront été surmontées. »

Influence du tungstène. — Lorsque l'on fond de l'acier avec des doses de tungstène qui varient non seulement avec la qualité de l'acier qu'on veut obtenir, mais encore avec la qualité de l'acier employé, on obtient toujours une augmentation de dureté et surtout de ténacité; le métal offre alors une cassure particulière à grains serrés avec des effets brillants et moirés, qui permettent avec un peu d'habitude de reconnaître facilement à l'œil un acier obtenu avec du tungstène, sans avoir recours à une analyse très délicate d'ailleurs.

Ayant fondu de l'acier de cémentation de bonne qualité avec 5 pour 100 de tungstène réduit, on a obtenu un culot d'une dureté telle, que les outils servant à trancher le fer et l'acier s'émoussaient sur le métal rouge; et cependant ce métal se forgeait très bien, mais en exigeant infiniment plus de force que l'acier ordinaire. Après le recuit, on a pu le limer facilement, mais il acquérait par la trempe une dureté extraordinaire, comparable seulement à celle des fontes blanches les plus dures.

Lorsque l'on emploie avec l'acier des doses moins fortes de tungstène, par exemple, de 1 à 2 pour 100, les propriétés acquises par le métal sont les mêmes, mais moins développées; il est cependant à remarquer que pour obtenir avec un acier de qualité inférieure les mêmes résultats qu'avec un acier meilleur, il faut employer plus de tungstène dans le premier cas que dans le second.

Les aciers propres à la confection des limes et autres outils acquièrent notamment des qualités incontestables par l'addition de tungstène dans une proportion qui doit rarement s'élever à plus de 2 pour 100.

La présence du tungstène dans le fer doux est particulièrement avantageuse pour les canons de fusil; l'expérience suivante faite par le capitaine Maldan sur un métal contenant 0,25 pour 100 de tungstène en montre un exemple frappant.

Un canon de fusil ayant les dimensions d'un canon de chasse ordinaire, après avoir été alésé à l'intérieur, fut essayé d'abord avec 30 grammes de poudre et une balle ronde de 27 grammes; cette charge n'ayant produit aucune détérioration, on poursuivit les expériences avec la même balle et en augmentant les charges de 10 en 10 grammes, jusqu'à 60 grammes de poudre; à ce moment, on remplaça la charge de poudre de 60 grammes par 40 grammes de poudre extra-fine d'Esquerdes (la plus brisante des poudres connues). Ne pouvant, en opérant

ainsi, arriver à la rupture du canon, on continua les expériences avec de la poudre à mousquet en partant de 60 grammes avec une balle et en augmentant toujours la charge de 10 en 10 grammes; on atteignit ainsi 150 grammes de poudre sans avoir obtenu de rupture. On fit enfin une dernière tentative dans laquelle on employa 150 grammes de poudre et 5 balles (c'est-à-dire 135 grammes de plomb) bien bourrées les unes sur les autres. La seule dégradation reconnue fut un gonflement dans le canon à l'emplacement de chacune des balles; mais le canon n'avait pas éclaté et n'était pas fissuré. Cette charge de poudre occupait dans le canon du fusil la longueur d'environ 60 centimètres.

On a proposé de résumer les diverses influences du carbone, du manganèse, du phosphore et du silicium, par une formule empirique donnant la résistance d'un métal à la rupture en fonction de sa composition chimique. La formule est :

$$R = 30 + 18C + 36C^2 + 1{,}80MnH{,}50\,PH + 1{,}00Si.$$

R exprime la charge de rupture en kilogrammes, C le nombre de centièmes de carbone contenus dans un métal; Mn, Ph, Si, désignent les quantités analogues pour le manganèse, le phosphore et le silicium.

On a proposé aussi une formule destinée à prévoir l'allongement des barres d'après leur composition chimique. Cette formule est :

$$A = 42 - 36C - 0{,}55Mn - 0{,}60Si,$$

mais elle est moins exacte que la première; elle n'est sensiblement vérifiée que pour des valeurs moyennes des coefficients C, Mn, Si.

Voici en résumé les propriétés et les usages de ces 6 classes d'aciers.

Lorsqu'on désirera des métaux doux (1re et 2e classes), on devra avoir recours au carbone seul à dose inférieure à 0,300 pour 100. On devra éviter autant que possible les éléments étrangers, manganèse, silicium, soufre et phosphore, et on devra les employer généralement à l'état recuit (tôles, cornières, articles emboutis, etc.).

Les métaux moyens (3e et 4e classes), comprennent les métaux carburés, lorsqu'ils doivent être employés à l'état trempé, les métaux avec carbone et forte teneur en manganèse, s'ils doivent être simplement recuits. Ces derniers jouissent de propriétés remarquables au point de vue des efforts de flexion, de torsion et de choc et sont supérieurs, dans ces différents cas, aux aciers simplement carburés ayant même résistance à la rupture par traction. Les différents aciers de dureté moyenne ont une très grande importance au point de vue industriel, vu la facilité de leur obtention au Bessemer ou au Martin; les compagnies de chemins de fer les emploient avec succès, tant pour le matériel fixe que pour le matériel roulant; et l'artillerie y a recours pour les canons de campagne et les canons de gros calibre, l'industrie privée pour la construction des pièces de machines.

En ce qui concerne les métaux durs (5e et 6e classes), comme ils doivent être le plus souvent employés après trempe (à l'huile ou à l'eau), on aura encore recours au carbone seul (0,800 à 1,200 pour 100 environ), pour leur donner la résistance nécessaire; les aciers manganésés prennent en effet trop énergiquement la trempe et ne peuvent être employés qu'à des usages spéciaux, de même que les aciers au tungstène et au chrome.

Influence de l'azote. — La présence de l'azote dans l'acier et son influence sur les propriétés de ce corps ont été fort discutées. Il paraît résulter de ces expériences : 1° que le fer, la fonte et l'acier contiennent de l'azote, mais en quantités extrêmement faibles; 2° suivant M. Fremy, l'azote serait en combinaison avec le carbone et sous forme d'un composé analogue au cyanogène, ce serait lui qui donnerait à l'acier ses propriétés; suivant M. Caron, l'azote serait plutôt combiné, soit au titane, soit au silicium. Cela expliquerait la faible proportion d'azote que l'on trouve, ces corps se trouvant eux-mêmes en petites quantités ; il serait sans influence sur les propriétés du fer ; 3° on ne connaît pas de procédé exact pour le dosage de l'azote dans le fer : un courant d'hydrogène enlève en passant sur le fer au rouge une partie de l'azote au fer, sous forme d'ammoniaque; mais si l'on vient ensuite à limer la surface du fer ainsi chauffé, on met à nu une nouvelle couche qui donne de nouveau de l'ammoniaque; en outre quand on dissout le fer dans un acide ou dans du brome, il reste un charbon qui, lavé et chauffé avec de la potasse, donne un dégagement d'ammoniaque [*Comptes rendus*, t. LI et LII].

3° INFLUENCES PHYSIQUES

INFLUENCE DE LA TREMPE

Effets de la trempe sur le fer. — La trempe à l'eau ou à l'huile ne produit aucun effet sur le fer, à moins qu'il ne soit de l'espèce dite fer aciéreux, auquel cas il se comporte comme l'acier puddlé.

La société de chantiers de la Buire à Lyon a eu l'idée, il y a quelque temps, de tremper le fer dans de l'eau acidulée par un acide, l'acide sulfurique par exemple, et elle a obtenu, au moyen de cette trempe, au moins pour les fers à grains, des résultats assez analogues à ceux obtenus par la trempe à l'eau ou à l'huile pour les aciers puddlés.

Si l'on considère que le bain acide dans lequel s'effectue la trempe est beaucoup meilleur conducteur de la chaleur que le bain d'eau ordinaire, on s'explique d'une manière assez plausible les résultats obtenus par la société de la Buire.

On sait, en effet, que l'énergie de la trempe est d'autant plus grande que la différence des températures du métal et du bain de trempe est plus considérable ; on conçoit d'après cela que les fers à grains, qui contiennent peu de carbone, soient insensibles à l'action de la trempe ordinaire, tandis qu'ils sont modifiés par la trempe à l'acide dans laquelle la grande conductibilité du bain agit dans le même sens qu'une grande différence de température. Quoi qu'il en soit, voici les résultats obtenus aux chantiers de la Buire.

FERS ORDINAIRES				FERS MOYENS				FERS FINS			
NON TREMPÉS		TREMPÉS		NON TREMPÉS		TREMPÉS		NON TREMPÉS		TREMPÉS	
charge de rupture.	allongement p. 00.	charge de rupture.	allongement p. 100.	charge de rupture.	allongement p. 100.	charge de rupture.	allongement p. 100.	charge de rupture.	allongement p. 100.	charge de rupture.	allongement p. 100.
kil.		kil.		kil.		kil.		kil.		kil.	
38	21	42	20	37	11	41,4	18	33,7	22	50	15,5
38	14	40	20	37	12	40,5	16	37,5	24	48,5	14
				36	21	43,5	15	36,5	27	45,5	21
				38,2	20	44,3	18	41,5	21	54,2	14
				40,5	11	44,5	14	34	26	45	15
								38	23	46	11
moyens 38^k	17,5	41^k	20	37^k,7	15	42^k,6	16	37^k,7	23^k,8	48^k,2	14,8

Il résulte de ce tableau que la trempe à l'acide :

1° Accroît de 8 pour 100 la résistance à la rupture des fers ordinaires et améliore sensiblement leur faculté d'allongement;

2° Accroît de 13 pour 100 la résistance à la rupture des fers moyens en leur conservant leur faculté d'allongement;

3° Enfin, accroît de 28 pour 100 la résistance à la rupture des fers fins, en diminuant leur faculté d'allongement de 38 pour 100.

Les pièces à tremper sont chauffées au rouge cerise et immergées dans un bain d'acide sulfurique étendu à 50 degrés de l'aéromètre Baumé, bouillant à 170 degrés environ.

La société de la Buire a essayé également l'emploi des acides nitrique et chlorhydrique et de l'essence de térébenthine, elle a obtenu des augmentations de résistance remarquables, mais moins constantes qu'avec l'acide sulfurique.

La trempe à l'acide sulfurique agit fortement sur la texture du fer.

En général, elle tend à faire disparaître le grain en rendant le fer nerveux.

Sur les fers ordinaires, les cristaux sont souvent augmentés; sur les fers fins, la trempe paraît accroître encore la finesse du grain, lorsque la texture n'est pas transformée et devenue nerveuse ainsi qu'il arrive parfois.

Effet de la trempe sur les aciers. — 1° Charges de rupture. — Les charges de rupture sont sensiblement augmentées par la trempe à l'huile. L'augmentation est de 4 pour 100 environ pour la trempe au rouge cerise clair des aciers à canons : elle est plus grande lorsque l'acier est trempé sous petit volume, que lorsqu'il est trempé en grande masse.

2° Allongements. — Par la trempe à l'huile, les allongements à la rupture du métal fondu sont notablement diminués, surtout lorsque la trempe a lieu sous petit volume : pour la trempe en grande masse, la diminution d'allongement est moins considérable.

3° Limite d'élasticité. — L'effet de la trempe à l'huile est très sensible sur la

limite d'élasticité ; cette limite est notamment reculée, surtout lorsque l'acier est trempé en grande masse.

Sous ce rapport, l'effet de la trempe à l'huile sur les aciers fondus est directement inverse de l'effet produit sur les aciers puddlés.

En effet, par la trempe à l'huile la limite d'élasticité d'un barreau en acier puddlé est abaissée de $24^k,43$ à 11 kilogrammes, tandis que, pour les aciers fondus du Creusot, par exemple, la limite d'élasticité a été élevée de 26 kilogrammes à $33^k,5$.

Ces différences existent dans le même sens, mais moins notables pour les métaux trempés à l'eau.

Cette différence d'aptitudes de l'acier fondu, au point de vue de l'élasticité, est extrêmement remarquable et établit une démarcation très tranchée entre les métaux soudés et les métaux fondus.

INFLUENCE DU RECUIT

Influence du recuit sur les propriétés résistantes du fer. — Pour toutes les nuances de fer et d'acier le recuit a généralement pour effet :

1° D'abaisser la résistance à la rupture;

2° D'augmenter la faculté d'allongement sous la charge de rupture;

3° D'abaisser la charge correspondante à la limite d'élasticité.

Ces effets sont plus ou moins sensibles selon la manière dont le recuit a été opéré.

Cependant cette règle souffre une exception en ce qui concerne les lingots d'acier obtenus par fusion au four Siemens-Martin, ou au Bessemer. Pour ces lingots, le recuit a pour effet d'augmenter la résistance à la rupture, la faculté d'allongement, et d'élever la charge correspondante à la limite d'élasticité : il produit l'effet d'un véritable forgeage.

On est généralement d'accord pour penser que toute trempe à l'eau ou à l'huile des métaux fondus doit être suivie d'un recuit partiel atténuant les effets de la trempe. Ce recuit a toujours lieu à une température moins élevée que celle à laquelle a eu lieu la trempe : par exemple, les canons qui ont été chauffés au rouge cerise clair pour la trempe à l'huile, sont réchauffés au rouge cerise sombre pour le recuit.

Une condition essentielle du recuit, est que le refroidissement après le recuit ait lieu lentement et à l'abri du contact de l'air; cependant les objets de peu d'épaisseur, tels que tôles, fers profilés, etc., sont améliorés par un simple réchauffage au rouge cerise clair et bien que le refroidissement s'opère à l'air libre.

La durée du recuit est très variable; elle dépend d'abord essentiellement du volume de l'objet à recuire : on peut d'ailleurs affirmer que plus le recuit est prolongé plus il est efficace.

Le recuit des objets trempés a pour effet d'atténuer les effets de la trempe : il diminue la charge de rupture, augmente la faculté d'allongement correspondante et abaisse la charge à la limite d'élasticité.

III. — FONTES

1° CLASSIFICATION DES FONTES

On a proposé de classer les fontes d'après leur destinatiou : telle est la classification du Creusot :

Fontes pour puddlage ;
— aciers;
— moulages.

La compagnie de Terre-Noire adopte la classification en fontes pour affinages et fontes pour moulages.

L'ancienne classification fondée sur la couleur (fonte blanche, fonte grise, et comme intermédiaire, fonte truitée) reposait sur une propriété variable, changeant avec la rapidité du refroidissement après la coulée, parce que le carbone restait plus ou moins combiné au fer, selon que le refroidissement était plus ou moins rapide en donnant de la fonte blanche ou grise, riche en graphite.

Fontes pour puddlage. — Les fontes pour puddlage sont classées suivant les catégories du fer qu'elles sont destinées à produire.

Le degré de pureté des fontes provient essentiellement de la composition des lits de fusion des hauts fourneaux, préparés par des mélanges de minerais riches et purs, avec les minerais du pays en proportion variable avec la qualité de fonte à obtenir, mais invariable pour uue même qualité de fonte.

Les fontes n° 1 à rails résultant du traitement exclusif des minerais de Mazenay, et les fontes n° 7 à fers fins, proviennent uniquement de minerais riches et purs.

Les diverses fontes pour puddlage ont la composition moyenne suivante :

COMPOSITION.	NUMÉROS DES FONTES					
	1	2	3	4	6	7
Carbone total. . . .	1, 680	2, 587	2, 789	3, 240	3, 122	3, 380
Silicium.	0, 702	1, 076	1, 650	1, 900	1, 990	2, 120
Manganèse.	0, 294	0, 406	0, 864	1, 200	1, 744	2, 600
Phosphore.	1, 608	0, 749	0, 580	0, 375	0, 195	0, 065
Soufre.	0, 505	0, 319	0, 223	0, 122	0, 065	0, 045
Fer.	95, 211	94, 863	93, 894	93, 163	92, 884	91, 790

Fontes pour aciers. — Les fontes pour aciers proviennent du traitement exclusif des minerais les plus purs, avec addition, s'il y a lieu, de minerais manganésés; elles sont classées d'après leur compositiou ; suivant leur numéro de classement, on les traite d'une manière différente et les aciers qui en résultent sont affectés à des usages divers.

Leur composition moyenne est la suivante :

COMPOSITION.	NUMÉROS DES FONTES						
	1	2	3	4	5	6	7
Carbone total. . . .	3, 700	3. 350	3, 350	3, 452	5, 200	3, 050	2, 621
Silicium.	2, 200	2, 320	2, 269	2, 180	2, 136	1, 800	1, 208
Manganèse..	4, 086	4, 160	3, 888	3, 660	3, 492	3, 250	2, 566
Phosphore..	0, 053	0, 055	0, 056	0, 049	0, 054	0, 055	0, 050
Soufre..	0, 035	0, 034	0, 040	0, 045	0, 045	0, 075	0, 087
Fer.	89, 926	90, 081	90, 397	90, 614	91, 073	91, 770	93, 468

Fontes pour moulage. — Les fontes pour moulages alimentent à l'exclusion de toutes autres fontes du dehors, les ateliers de fonderie en seconde fusion. D'après la nature des pièces coulées et les propriétés recherchées, on emploie ces fontes seules, ou à l'état de mélange entre elles ou encore mélangées avec les fontes précédentes. Ces alliages sont effectués suivant des proportions parfaitement définies et on contrôle journellement la fabrication par des expériences de choc.

Les fontes de seconde fusion résultant de ces alliages se distinguent par une grande homogénéité de grain, l'absence complète de soufflure. Dans certains cas, elles donnent également lieu à des pièces d'une grande résistance à la traction, au choc et aussi au frottement.

La composition moyenne des fontes de moulage est la suivante :

COMPOSITION.	NUMÉROS DES FONTES				
	1	2	3	4	5
Carbone total..	3, 450	3, 215	3, 190	2, 950	2, 990
Silicium.	2, 750	2, 544	2, 405	2, 100	1, 812
Manganèse..	0. 544	0, 565	0, 588	0, 540	0, 388
Phosphore.	0, 772	0, 634	0, 710	0. 615	0, 680
Soufre.	0, 074	0, 073	0, 082	0, 096	0, 120
Fer.	92, 410	92, 969	93, 025	93, 699	94, 010

D'après les tableaux précédents, on voit que les fontes pour aciers se distinguent principalement des autres par leur teneur en manganèse, plus forte que pour les autres fontes, et leur teneur en phosphore, qui est plus faible ; la proportion du soufre y est aussi plus faible.

Les fontes pour moulage et les fontes pour puddlage diffèrent peu ; les premières sont en général moins riches en soufre et en manganèse, et plus riches en silicium.

La qualité ou catégorie de la fonte produite dépend en grande partie de la température du fourneau au moment de la fabrication, quelquefois aussi du minerai employé et de l'état du temps, et probablement aussi de quelques autres causes complètement inconnues. Si le fourneau fonctionne à une température moyenne,

il produit des fontes dures et d'une catégorie élevée ; les fontes douces sont obtenues par une haute température. Si l'on veut produire de la fonte dure, il faut forcer les charges de minerai dans le haut fourneau par rapport aux charges de combustible ; si l'on veut produire de la fonte douce, c'est le contraire qu'il faut réaliser.

2° PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES FONTES

Les propriétés physiques des fontes ont été étudiées avec moins de détail et moins systématiquement que celles des aciers.

Les tableaux suivants peuvent donner une idée de la résistance des fontes. Ils sont empruntés aux expériences de Terre-Noire ; les fontes y sont désignées par cinq numéros adoptés par cette compagnie. Nous rapprochons ici la composition chimique des données mécaniques de ces fontes.

NUMÉROS des FONTES.	COMPOSITION CHIMIQUE							DONNÉES MÉCANIQUES	
	Fer.	Manganèse.	Silicium.	Graphite.	Carbone combiné.	Soufre.	Phosphore.	Charge de rupture.	Hauteur de rupture.
1	92,17	1,25	2,25	3,25	0,94	0,02	0,05	6k,5	0m,36
2	92,98	1,05	1,95	2,55	1,23	0,04	0,05	8,9	0,42
3	93,85	0,95	1,75	1,95	1,52	0,063	0,047	10,2	0,54
4	94,58	0,654	1,15	1,15	2,08	0,071	0,042	14,9	0,62
5	94,15	0,585	0,85	0,85	2,17	0,095	0,047	17,5	0,68

Les nombres de la dernière colonne, hauteur de rupture, sont relatifs à la hauteur de chute d'un mouton pesant 12 kilogrammes tombant sur une enclume pesant 800 kilogrammes ; les barreaux bruts reposaient sur deux points d'appui distant de 0m,16.

IV. — ANALYSE DU FER, DE L'ACIER ET DE LA FONTE

Nous nous occuperons principalement des corps qui se trouvent le plus généralement dans les fontes, c'est-à-dire : du fer, du carbone, du silicium, du soufre, du phosphore, du manganèse, du chrome, du tungstène et de l'azote.

Dosage du carbone. — Il y a lieu de distinguer le carbone combiné au fer de celui qui est simplement dissout et que l'on retrouve à l'état de graphite lorsqu'on attaque la fonte par un acide.

En général on dose d'abord le carbone total, puis le graphite, et on obtient par différence le carbone combiné.

Dosage du carbone total. — On a proposé plusieurs méthodes pour ce dosage. Le

procédé suivant dû à Weyl est bon, mais assez long; un de ses avantages est de ne pas employer la fonte à l'état pulvérisé. Ce procédé consiste à plonger un morceau de fonte dans de l'acide chlorhydrique étendu; la fonte qui ne doit pas être entièrement immergée, est reliée par la partie qui ne plonge pas dans le liquide au pôle positif d'*un* élément *Bunsen;* l'électrode négative est une lame de platine dont on règle la distance au barreau de fonte de façon que le fer se dissolve à l'état de protochlorure et non à l'état de perchlorure, ce dont on s'aperçoit par les stries jaunes qui descendent dans le liquide, le long du morceau de fonte.

Après douze heures environ, la partie immergée est dissoute, on lave le morceau de fonte, et la différence entre son poids primitif et son nouveau poids donne le poids du métal en expérience; on recueille le charbon qui s'est déposé sur un filtre d'asbeste que l'on introduit, mélangé avec de l'oxyde de cuivre, dans un tube à combustion; on dose alors le carbone, comme dans les matières organiques, au moyen de l'augmentation de poids de tubes à potasse.

Voici une méthode recommandée par M. Sainte-Claire Deville, qui est précieuse par sa rapidité et son exactitude.

On met du brome au fond d'une fiole, de l'eau par-dessus et l'on ajoute de la fonte en limaille : au bout d'un temps très court le fer s'est dissous en s'unissant au brome. Il reste de la silice, car le bromure de silicium se décompose par l'eau en donnant de la silice et de l'acide bromhydrique. On évapore à sec pour chasser l'excès de brome et rendre la silice insoluble, on reprend par l'eau acidulée, on décante et il reste un mélange de silice et de graphite; on amène à sec en chauffant assez doucement pour ne pas brûler le graphite et l'on pèse. On reprend par l'acide fluorhydrique qui dissout la silice, on dessèche et l'on pèse de nouveau; la différence de poids donne la silice; la dernière pesée donne le charbon.

Dosage du graphite. — Il se fait en dissolvant la fonte à uue douce chaleur dans de l'acide chlorhydrique; on filtre la dissolution sur de la mousse de platine ou à travers de l'asbeste préalablement chauffé au rouge dans un courant d'air humide: on lave la partie insoluble d'abord avec de l'eau bouillante, puis avec de la lessive de potasse, de l'alcool et enfin de l'éther; on sèche et on brûle ensuite le résidu qui, en fait de carbone, ne contient que du graphite par le procédé des analyses organiques.

Dosage du carbone combiné. — La méthode de M. Eggertz est un procédé colorimétrique basé sur l'emploi de liqueurs titrées. Elle repose sur le fait suivant. Lorsqu'on traite du fer carburé par de l'acide azotique, légèrement étendu et chaud, le carbone combiné se transforme eu un produit organique fortement coloré, tandis que le graphite n'est pas attaqué. En diluant la liqueur, on peut l'amener à la force d'une dissolution normale, provenant d'un acier de composition connue, et conclure alors de son volume, la teneur en carbone du métal essayé.

Elle présente l'avantage de permettre de faire rapidement et pratiquement les essais sur plusieurs fontes, avec uue installation très simple.

Voici comment on opère.

On se sert d'acide azotique pur; il doit être exempt de chlore, pour que la disso-

lution ferreuse ne devienne pas jaune. On étend l'acide jusqu'à ce que sa densité soit de 1,20, ce qui correspond au degré 24 de l'aréomètre Beaumé.

L'attaque se fait dans un petit tube de verre de $0^m,10$ à $0^m,12$ de longueur sur $0^m,010$ à $0^m,012$ de diamètre. On opère sur $0^g,10$ de limaille fine, passée à un tamis métallique, dont les trous ont moins de $0^m,004$ de diamètre. Pour ces $0^g,10$ de limaille, il faut 1,5 à 2 centimètres cubes d'acide à 24° B., si l'acier renferme peu de carbone, et 4 à 5 lorsque la proportion de carbone est forte, comme dans le cas d'une fonte blanche par exemple.

Dès que l'acide est versé dans le tube à limaille, ou que celle-ci est projetée dans l'acide, la dissolution du fer se fait avec effervescence et presque instantanément. Dans la liqueur ferreuse on voit alors en suspension des flocons noirs plus ou moins abondants, qu'il faut dissoudre à chaud, car à froid la réaction est lente ou presque nulle. Il faut, de plus, opérer constamment à la même température et dans les mêmes circonstances. Pour cela on chauffe le petit tube d'attaque au bain-marie, à 80° C. On se sert à cet effet d'un simple creuset en porcelaine de $0^m,07$ à $0^m,08$ de hauteur, contenant $0^m,025$ à $0^m,030$ d'eau, dans laquelle plonge, avec un thermomètre, le tube d'attaque, ou même deux ou trois tubes pareils, car on peut, sans difficulté, faire plusieurs attaques simultanément. Un très petit jet de gaz, ou une faible flamme d'une lampe à esprit-de-vin permet de régler facilement le degré de chaleur sans variations notables. On voit alors les flocons noirs se dissoudre peu à peu, avec dégagement de gaz, et la liqueur se foncer en proportion. Au bout de deux à trois heures la dissolution est complète ; tout dégagement de gaz cesse. C'est la fin de l'attaque. On refroidit la liqueur en plongeant le tube dans de l'eau fraiche, puis on la verse dans une burette, graduée en dixièmes de centimètre cube. Enfin, avec une pipette, on étend d'eau pure, jusqu'à ce que la teinte soit exactement celle de la dissolution titrée. Pour que la comparaison soit rigoureuse, il faut que la liqueur normale soit placée dans un tube du même diamètre que la burette et fait avec le même verre. On jugera de l'identité des deux teintes en les comparant par transparence contre le jour ; ou mieux en plaçant les deux tubes au devant d'une feuille de papier blanc, convenablement éclairée par lumière diffuse.

On peut ainsi, avec quelque habitude, facilement arriver à un degré de précision, mesuré par 1 à 2 dixièmes de centimètre cube, ce qui donne la teneur en carbone à 1 ou 2 dix millièmes près.

Pour obtenir des résultats concordants, quelques précautions sont cependant nécessaires. La dissolution doit être faite avec un acide toujours identique, et vers 80 degrés. La nuance pâlit si l'on chauffe la dissolution pendant deux ou trois heures à plus de 80 degrés, et la teinte devient un peu trop foncée, lorsque l'attaque se fait au-dessous de 80 degrés. Mais en maintenant le bain-marie vers 80 degrés, on trouve facilement des nombres constants. A plusieurs reprises le même acier a donné, dans trois ou quatre attaques successives à 1 ou 2 dix millièmes près, des teneurs rigoureusement identiques.

M. Eggertz a observé aussi que les teintes pâlissent au bout de quelques jours. Il faut donc comparer les nuances le jour même où l'attaque a été faite, et renouveler souvent la dissolution normale, ce qui n'est pas difficile, puisqu'on peut faire simultanément plusieurs attaques. Il faut seulement avoir à sa disposition un acier

type dont on a rigoureusement déterminé la teneur en carbone par les procédés ordinaires. Si un pareil échantillon tient, par exemple, $0^{m},0075$ de carbone, il suffira d'en traiter $0^{gr},10$, et d'étendre la dissolution froide dans la burette, jusqu'à ce qu'elle mesure $7^{cc},5$. Ce sera la liqueur titrée dont chaque centimètre cube correspond à un millième de carbone. On peut cependant préparer une liqueur normale qui se conserve assez bien à l'abri du jour, à l'aide de sucre faiblement brûlé, dissous dans de l'alcool étendu de son volume d'eau. Un appareil de ce genre, qui était à l'Exposition de 1878 et qui est aujourd'hui à l'École des Mines, renferme une teinture pareille, dans un tube fermé à la lampe et gardé à l'abri du jour dans un étui. A l'aide de l'acier type, fourni par le même appareil, on a constaté que la préparation alcoolique avait presque conservé sa force, quoique obtenue depuis huit ou dix mois. La teinte avait cependant un peu pâli, mais le ton de la nuance était bien le même que celui de l'attaque azotique de l'acier.

Si, à la fin de l'attaque et après décantation de la dissolution dans la burette, on remarque au fond du tube de verre quelques parcelles noires non attaquées, on ajoutera deux ou trois gouttes du même acide à 24 degrés B., puis on chauffera à la lampe. S'il ne se dégage rien, ces parcelles se composent de graphite qui n'est pas dissous par l'acide en question. En tout cas, on ajoutera ces quelques gouttes à la liqueur de la burette avant d'y verser l'eau pure pour opérer le titrage.

Cette méthode donne uniquement le carbone combiné ; mais cela suffit en général, car, dans les usines, on essaye surtout les lingots Bessemer, ou les éprouvettes du procédé Martin ; or, dans les deux cas, le refroidissement du métal est assez brusque pour empêcher la précipitation d'une partie notable du carbone dissous. En tout cas, si l'on voulait doser le graphite, il suffirait de dissoudre dans l'acide azotique étendu, 5 à 10 grammes de l'acier en question, et de poursuivre l'opération jusqu'à disparition complète de tout dégagement gazeux. Le résidu insoluble se compose de graphite, mêlé d'un peu de silice. Après avoir filtré et pesé, on incinérerait la matière charbonneuse pour en distraire le poids de la silice.

Dosage du fer. — On prend environ un demi-gramme de limaille de fonte, on la dissout dans l'acide sulfurique étendu, et dans la liqueur ainsi obtenue on dose le fer par le permanganate de potasse en solution titrée. Mais comme il y a à craindre que par suite d'un défaut d'homogénéité l'échantillon ne renferme un poids de fer plus ou moins grand que la moyenne, on opère souvent sur un poids plus considérable de fonte, que l'on dissout dans l'acide sulfurique et que l'on étend d'eau de façon à former un volume connu, 1 000 centimètres cubes par exemple ; on en prend alors 100 centimètres cubes et l'on dose le fer dans cet échantillon.

Dosage du chrome et du fer. — On peut aussi peroxyder la liqueur en la faisant bouillir avec de l'acide azotique et on précipite par le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque ; le précipité principalement composé de sesquioxyde de fer peut contenir du chrome et de l'alumine ; on les sépare par la méthode de M. Deville (Réduction par l'hydrogène : le sesquioxyde de fer seul est réduit ; on le dissout dans l'acide azotique étendu, et on sépare dans le résidu le chrome de l'alumine par les méthodes ordinaires).

Dans une capsule de platine, on épuise 10 grammes de fonte par HCl; puis à la solution on ajoute quelques gouttes de HO,SO^2; on évapore à siccité jusqu'à ce qu'on ne sente plus HCl : on dissout dans l'eau chaude, on filtre, on lave le résidu: on joint l'eau de lavage à la dissolution, puis on traite séparément la dissolution et le résidu solide.

- *Solution.* — On la chauffe avec de l'acide azotique dans une capsule de porcelaine, on étend d'eau, on sature presque complètement par le carbonate d'ammoniaque et on fait bouillir. Il se sépare un précipité qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave. Il y a à examiner le précipité et la solution.
  - *Solution.* — On la traite par un léger excès d'ammoniaque, on filtre, on lave le précipité, en le dissout dans HCl, puis on le reprécipite par AzH^3.
    - *Solution.* — On l'additionne d'acide chlorhydrique, on la concentre et on la traite par AzH^3 et AzH^4S; on filtre après vingt-quatre heures et on lave à l'eau contenant AzH^4S.
      - *Solution.* — On l'évapore à sec ainsi que la solution H, dans une capsule de platine, on chasse les sels d'ammoniaque à la température la plus basse possible et on dose les alcalis et les alcalino-terreux dans le résidu. → Métaux alcalins et alcalino-terreux.
      - *Précipité* B. *Précipité* D. (Voir plus bas.)
  - *Précipité.* — A ce précipité on joint les précipités B et C; ils contiennent tout le peroxyde de fer, l'alumine, le sesquioxyde de chrome et l'acide titanique On les réunit dans de petites nacelles de platine et on les réduit par l'hydrogène. On dissout par l'acide azotique faible (30 parties d'eau pour 1 d'acide). Une partie se dissout et on a un résidu.
    - *Solution.* — Elle ne contient que du fer que l'on précipite par H³. → Fer.
    - *Résidu.* — On le fond avec du bisulfate de potasse et on reprend par l'eau froide.
      - *Résidu.* — C'est de la silice dont on ajoute le poids à celui de la solution G. → Silicium.
      - *Solution.*— On la fait bouillir en y faisant passer un courant d'acide carbonique.
        - *Précipité.*— C'est de l'acide titanique. → Titane.
        - *Solution.* — Dans le liquide filtré, on précipite par l'ammoniaque et le chlorhydrate d'ammoniaque, l'alumine et le chrome, et on les sépare par les procédés ordinaires, en vérifiant s'il n'y a pas d'acide phosphorique ou en en tenant compte s'il y en a. → Aluminium. Chrome, Phosphore.
- *Résidu.*— On le fond avec KO,CO^2 NaO,CO^2 et un peu de KO,AzO^5. On reprend la masse par HCl et pendant l'évaporation il se forme un dépôt que l'on sépare par filtration.
  - *Précipité.*— Il peut se composer de silice, sulfate de baryte et acide titanique. On traite le mélange par le carbonate de soude au rouge. On traite par l'eau bouillante.
    - *Solution.* — On en précipite la silice par HCl. G → Silicium.
    - *Résidu.*— On le traite par HCl, puis par SO^3. La baryte se précipite, la liqueur contient l'acide titanique.
      - *Précipité.* — Sulfate de baryte. → Baryum.
      - *Solution.* — On la neutralise presque avec AzH^3. puis on fait bouillir avec $AzH^4O,C^4H^3O^3$: il se dépose de l'acide titanique. → Titane.
  - *Solution.* — On précipite par l'ammoniaque, puis ou redissout dans HCl et on reprécipite par AzH^3.
    - *Précipité.*
    - *Solution.* — On précipite par AzH^4S.
      - *Précipité.* Ou y ajoute le précipité D: on les traite par de de l'acide acétique. Le sulfure de manganèse se dissout eu partie et il y a un résidu.
        - *Résidu.* — On le met dans de l'eau contenant HS et un peu de HCl Une partie se dissout et il y a un résidu.
          - *Résidu.* — C'est un mélange de sulfures de cuivre, de nickel et de cobalt. On le dissout dans HCl, on précipite par HS et dans la liqueur filtrée on dose nickel et cobalt. → Nickel et Cobalt.
          - *Solution.* — Elle contient du sulfure de zinc et de manganèse : on la concentre fortement et on traite par NaO.
            - *Solution.* — On y précipite le zinc par un courant d'acide sulfhydrique. → Zinc.
            - *Résidu* F. — C'est de l'oxyde de manganèse, on le dissout dans HCl et on l'ajoute à la solution E. → Manganèse.
        - *Solution* E. — Elle contient presque tout le manganèse : on y ajoute le résidu F traité par HCl et on y dose le manganèse. → Manganèse.
      - *Solution.* —On y cherche les terres alcalines. → H.

Dosage du silicium. — On traite la fonte par l'eau régale et on évapore à siccité, le silicium se sépare sous forme d'acide silicique insoluble. En reprenant par l'acide chlorhydrique et en lavant, la silice reste sur le filtre avec du peroxyde de fer et du charbon ; on sèche le filtre ; on le sépare de la matière qui y est contenue et on le brûle ; on réunit les cendres au résidu contenant la silice et on traite le tout par du bisulfate de potasse fondu ; ce corps dissout tous les oxydes et brûle le charbon, de sorte qu'en reprenant par l'eau et filtrant on obtient la silice.

Dosage du manganèse. — On peut doser le manganèse dans le liquide qui a servi à doser le carbone, attaque de la fonte par le brome ou l'iode, et que l'on a débarrassé du carbone par filtration. On oxyde la liqueur en la faisant bouillir avec du chlorate de potasse (on s'assure que l'oxydation est complète au moyen du prussiate rouge) ; on neutralise alors la plus grande partie de l'acide avec de la soude pure, puis on en ajoute ensuite peu à peu, jusqu'à ce qu'il se forme un précipité permanent de peroxyde de fer. On étend de beaucoup d'eau et l'on fait bouillir dans une grande capsule en porcelaine, ce qui précipite tout le fer ; on s'en assure du reste avec une goutte que l'on met sur une assiette et que l'on traite par du prussiate jaune. Le liquide doit toujours avoir une faible réaction acide. On filtre. Dans le liquide filtré se trouve le manganèse, avec le nickel et le cobalt, s'il y en a. Si l'on néglige ces derniers, on précipitera le manganèse avec le carbonate de soude et on le pèsera après l'avoir transformé par calcination en Mn^3O^4.

Dosage du phosphore et incidemment du cuivre. — On opère sur 10 grammes de fonte, en poudre aussi fine que possible, et on la traite, dans un ballon légèrement incliné, par de l'eau régale (3 volumes d'acide chlorhydrique pour 1 volume d'acide azotique) ; on chauffe à une température modérée. On peut aussi remplacer l'eau régale par du brome et de l'eau. Dans un cas comme dans l'autre, une fois la réaction épuisée, on décante le liquide et on traite le résidu non dissous par de l'eau régale. On réunit les dissolutions, on les étend d'eau et on les traite par un courant d'acide sulfhydrique d'abord à froid, puis à 70 degrés. Après vingt-quatre heures de repos, on filtre ; le précipité, principalement composé de soufre provenant de la réduction du perchlorure de fer en protochlorure par l'acide sulfhydrique, est épuisé par le sulfure de carbone ; le résidu est du sulfure de cuivre qui peut contenir du sulfure d'arsenic et du sulfure d'antimoine ; on peut les séparer par les procédés ordinaires.

On déplace par un courant d'acide carbonique l'acide sulfhydrique resté dans la dissolution filtrée. On ajoute un peu de perchlorure de fer pur, on neutralise presque complètement avec du carbonate de soude pur et dans un ballon fermé, on précipite par le carbonate de baryte. Le précipité contient tout l'acide phosphorique ; on le traite par l'acide chlorhydrique, puis on précipite dans la solution ainsi obtenue la baryte par de l'acide sulfurique ; dans le liquide filtré, concentré, on précipite l'acide phosphorique par la solution molybdique et on le dose d'après les procédés ordinaires.

Il est bon en outre de fondre le résidu, insoluble dans l'eau régale, avec du carbonate de soude et du salpêtre ; on dissout la masse fondue et on y recherche

l'acide phosphorique. On opère ainsi pour tenir compte des phosphures de fer qui auraient pu résister à l'action oxydante de l'eau régale.

Dosage du soufre. — On ne peut pas transformer complètement le soufre à l'état d'acide sulfurique en dissolvant le fer dans l'eau régale. La méthode suivante est conseillée par M. Eggertz (1) : on prend 5 grammes du métal réduit en limaille ou en poudre fine passée au tamis, dont les trous ont moins de $0^{mm},4$; on la met dans une dissolution de 10 grammes de chlorate de potasse dissous dans 200 centimètres cubes d'eau.

Dans la dissolution aqueuse bouillante, contenant la limaille métallique, on verse d'abord goutte à goutte, puis peu à peu plus rapidement, jusqu'à 60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, de densité 1,12. Il faut de trente à quarante minutes pour que l'attaque soit complète ; on évapore ensuite à sec, au bain-marie, pour chasser les réactifs en excès. Après cela, on reprend par un peu d'acide et d'eau et l'on filtre, puis on dose l'acide sulfurique dans la liqueur filtrée, par le chlorure de baryum, suivant le procédé ordinaire.

Voici, d'après Frésénius, la meilleure méthode pour doser le soufre :

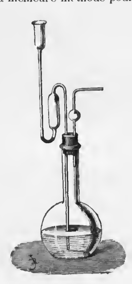


Fig. 67.

Dans le ballon *a* on met environ 10 grammes de fonte pulvérisée aussi finement que possible, on ferme avec le bouchon traversé par deux tubes, l'un en S et à entonnoir, fermé par une petite colonne de mercure, l'autre à dégagement *f*; on réunit ce dernier à deux tubes en U contenant une solution d'un sel de plomb fortement alcaline ; on remplit l'entonnoir *d* avec de l'acide chlorhydrique et au moyen d'un bout de tube en caoutchouc adapté à l'autre extrémité du second tube en U, on aspire dans l'appareil pour y faire parvenir l'acide chlorhydrique et on continue ainsi jusqu'à ce que tout le fer soit dissous; cela obtenu on réunit le dernier tube en U à

(1) *Annales du Comptoir de fer de Stockholm*, 1860.

un aspirateur, et on fait passer un courant d'air assez prolongé dans l'appareil. On rassemble sur un petit filtre le sulfure de plomb formé, on le fond avec précaution avec un peu de salpêtre et de carbonate de soude, on reprend par l'eau, on fait passer un courant d'acide carbonique pour précipiter les traces de plomb dissous, on filtre, on acidule le liquide avec de l'acide chlorhydrique et on précipite l'acide sulfurique formé avec le chlorure de baryum.

Pour plus de certitude, on essaie avec le chlorure de baryum la dissolution de chlorure de fer débarrassé par évaporation de son excès d'acide chlorhydrique ; on fond aussi le résidu avec du carbonate de soude et du salpêtre, et ou cherche l'acide sulfurique dans l'eau par laquelle on reprend la masse fondue. En général on ne trouve pas de soufre dans le résidu. Toutefois s'il fournissait un peu de sulfate de baryte, on le réunirait sur le même filtre à celui fourni par le sulfure de plomb.

Dosage du tungstène. — L'acier réduit en tournures fines est attaqué par l'acide nitrique, évaporé à sec et calciné à la température la plus basse possible (120 degrés environ), mais suffisante pour chasser la plus grande partie de l'acide. Le résidu broyé est mis en digestion avec du sulfhydrate d'ammoniaque pur et jaune pendant plusieurs jours, et à 50 degrés environ. Après avoir filtré, on évapore à sec, on grille au rouge et on pèse. On fait de nouveau digérer avec de l'ammoniaque, on calcine et on pèse de nouveau. L'ammoniaque après filtration et évaporation laisse un résidu d'acide tungstique.

MÉTHODE GÉNÉRALE

Dans le tableau page 148, nous résumons, d'après Frésénius, un procédé d'analyse destiné à doser dans le fer un certain nombre de métaux, qui la plupart du temps, ne se trouvent qu'en faibles quantités ; on ne sait pas souvent même, pour certains d'entre eux, si leur présence est due au fer lui-même ou à la petite quantité de scorie qui s'y trouve parfois renfermée. On remarquera en outre que certains corps, le titane par exemple s'y trouve deux fois ; cela tient à ce que dans la dissolution par l'acide chlorhydrique une partie peut se dissoudre, une autre rester dans le résidu insoluble ; avant de doser le titane on réunit les deux solutions qui peuvent en contenir et on le précipite alors ; il en est de même des terres alcalines qui se trouvent dans plusieurs dissolutions ; on les réunit avant de procéder à leur dosage.

BIBLIOGRAPHIE

FER

Berzélius. *Ann. de phar.*, L, 432.
Breithaupt. *Journal für prakt. Chem.*, IV, 245.
Cailletet. *Comptes rendus*, XLVIII, 1113, et LXXX, 319.
Capitaine. *Ann. de ch. et de ph.*, LXXVII, 126.
de Cizaucourt. *Comptes rendus*, LXI, 803.
Debray. *Cours élémentaire de chimie*, II, 303.
Deville. *Comptes rendus*, LXX, 1105, 1201.
Graham. *Phil. trans.*, 1866.
Greiss. *Pogg.*, XCVIII, 478.
Higgins et Drapes. *N. Edimb. Phil. Journal*, XIV, 315.
Lenz. *Journal für prakt. Chem.*, CVIII, 438.
Lorin. *Comptes rendus*, LX, 745.
Matthiessen et S. Prus-Szczepanowski. *Chem. news*, XX, 101.
Moissan. *Comptes rendus*, LXXXIX, 176.
Mueller. *Pogg.*, CXLIV, 609.
Ramann. *Deustche chem. Gesell.*, 1881, p. 1430.
Regnon. *Comptes rendus*, LXXIX, 299.
Renard. *Comptes rendus*, LXXIX, 159, 508.
Schœnn. *Pogg. suppl. b*, V, 319.
Troost et Hautefeuille. *Comptes rendus*, LXXX, 964.
Varenne. *Comptes rendus*, LXXXIX, 783.
Wagner. *Dingler's polyt. Journal*, CCXVIII, 70.
Wohler. *Pogg.*, XXVI, 182.

ALLIAGES

Berthier. *Ann. de ch. et de ph.*, XLIV, 119, et *Pogg.*, LII, 340.
Biewend. *Journal für prakt. Chem.*, XXIII, 252.
Bœttger. *Journal für prakt. Chem.*, LXX, 436.
Casamajor. *Chem. news*, XXXIV, 34.
Clarke. *Gilb.*, LXII, 374.
Crace-Calvert et Johnson. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLV, 45.
Elsner. *Journal für prakt. Chem.*, XII, 303.
Hollender. *Schw.*, XXXIII, 41 et 166.
Joule. *Journal of chem. Soc.* [2], I, 378.
Kern. *Chem. news*, XXXII, 136 et 265.
Lampadius. *Schw.*, XV, 146.
Lassaigne. *Journal de chim. et de méd.*, VI, 609.
Oudenœns. *Journal für prakt. Chem.*, CVI, 56.
Ramann. *Deutsche chem. Gesell.*, 1871, 1434.
Sonnenscheim. *Journal für prakt. Chem.*, LXVII, 168.
Wœhler et Michel. *Ann. de ch. et de phar.*, CXV, 102.

OXYDES

ABICH. *Pogg.*, XXIII, 354.
ADAMS. *Phil. Mag. Journal*, XI, 407 et 446. *Journal für prakt. Chem.*, XII, 317.
ANTHON. *Réperl.*, LXXVII, 121.
BECQUEREL. *Ann. de ch. et de ph.*, XLIX, 131, et *Comptes rendus*, LVI, 237.
BERTHIER. *Ann. de ch. et de ph.*, XXVII, 19, 50, 363. *Schw.*, XLIII, 319.
BERZÉLIUS. *Schw.*, XV, 291, et XXII, 334.
BISCHOFF. *Schw.*, LXVIII, 420.
BONSDORFF. *Pogg.*, XLII, 332.
BOORLEY et STRATHING. *N. Br. Arch.*, XXII, 305.
BOETTGER. *Beitrage*, II, 12.
BRESCIUS. *Journal für prakt. Chem.* [2], III, 272.
BRUNCK et GRAEBE. *Deutsche chem. Gesell.*, 1880, 725.
CAPITAINE. *N. Ann. de ch. et de ph.*, II, 126.
DARCEY. *Pogg.*, XXXI, 496.
DAVIES. *Journal of chem. Soc.* [2], IV, 69.
DAVY (H.). *Gilb.*, XVII, 446.
DEGEN. *Ann. de phar.*, XXIX, 261.
DEMARÇAY. *Ann. de phar.*, XI, 240.
DESPRETZ. *Ann. de ch. et de ph.*, XLIII, 222. *Pogg.*, XVIII, 159.
DEVILLE. *Comptes rendus*, LII, 1264.
EBELMEN. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXIII, 47.
FISCHER. *Pogg.*, IX, 266.
FREMY. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XII, 365.
FUCHS. *Schw.*, LXII, 184.
GAY-LUSSAC et DESPRETZ. *Ann. de ch. et de ph.*, LXII, 346.
GOBELL. *Journal für prakt. Chem.*, VI, 386.
GRAHAM. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LXV, 177, et *Phil. trans.*, 1861.
GRISCHOW. *Schw.*, XXVII, 185.
GUIBOURT. *Ann. de ch. et de ph.*, XI, 43. *J. de phar.*, IV, 241.
HALDAT. *Ann. de ch. et de ph.*, XLVI, 70.
HALL. *N. quart. Journal of Soc.*, III, 262, VII, 55. *Pogg.*, XIV, 145.
HARTIG. *Journal für prakt. Chem.*, XXII, 51.
HERSCHEL. *Pogg.*, XXV, 628. *Phil. trans.*, 1821, 293. *Ann. de ch. et de ph.*, XX, 304. *Schw.*, XXXII, 452.
KOBELL. *Schw.*, LXII, 196; LXIV, 429. *Journal für prakt. Chem.*, I, 181; I, 80; I, 86.
KRAUT. *Arch. der Phar.*, CXVI, 36.
LALLEMAND. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LXIX, 223.
LAURENT. *Ann. de ch. et de ph.*, LXV, 404; 423.
LAURENT et HOLMS. *Ann. de ch. et ph.*, LX, 330. *Journal für prakt. Chem.*, VII, 339.
LENZ. *Ann. de phar.*, XL, 101.
LEPLAY et LAURENT. *Ann. de ch. et de ph.*, LXV, 403. *Journal für prakt. Chem.*, XIII, 284.
LIEBIG. *Ann. de phar.*, XVII, 51.
LIEBIG et WOHLER. *Pogg.*, XXI, 582; 583. *Mag. phar.*, XXXIV, 138.
LIST. *Deutsche chem. Gesell.*, 1878, 1512.
LUFF. *Journal of chem. Soc.*, XXXIII, 504.
MAGNIER DE LA SOURCE. *Comptes rendus*, XC, 1352.
MAGNUS. *Pogg.*, III, 81; VI, 509.
MALAGUTI. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LXIX, 214.
MANGON. *Comptes rendus*, XLIX, 429.
MARCHAND. *Journal für prakt. Chem.*, XVIII, 184.
MERCER. *Phil. Mag. Journal*, XX, 340.
MERZ. *Journal für prakt. Chem.*, CI, 269.
MEYER. *Journal techn. Chem.*, X, 833.

MITSCHERLICH. *Pogg.*, XV, 630, 632.
MOISSAN. *Comptes rendus*, LXXXIV, 1296, et LXXXVI, 600.
MOLLIUS. *Deutsche chem. Gesell.*, 1871, 626.
MOSANDER. *Pogg.*, VI, 35. *Schw.*, XLVII, 81.
MUCK. *Zeitsch. für Chem.* [2], IV, 41.
MULLER. *Pogg.*, CXLIV, 609.
NASSE. *Schw.*, XLVI, 73.
NOEL. *N. Journal de phar.*, I, 62.
PAYEN. *Ann. de ch. et de ph.*, L, 305; LXIII, 63, 405.
PÉAN DE SAINT-GILLES. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLVI, 49.
PELOUZE. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXIII, 5.
PHILLIPS. *Phil. Mag. Journal*, II, 75.
PROUST. *Scher. J.*, X, 113. *Gilb.*, XXV, 16.
ROSE (H.). *Pogg.*, LXXIV, 440; XLVII, 161.
ROTH. *Répert.*, XLVII, 368.
SCHAFFNER. *Ann. de phar.*, LI, 117.
SCHMIDT (G.). *Ann. de phar.*, XXXVI, 101.
SENARMONT. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXII, 144.
SHEERER. *Pogg.*, XLIX, 306.
SIDOT. *Comptes rendus*, LXIX, 201.
SMITH. *Chem. news*, XXI, 210, et *Ann. de ch. et de ph.*, X, 120.
STENHOUSE. *Ann. de phar.*, LI, 284.
STROMEYER. *Pogg.*, IX, 475; VI, 471.
THENARD. *Comptes rendus*, XLIX, 289.
TISSANDIER. *Comptes rendus*. LXXIV, 531.
TOMASI. *Deutsche chem. Gesell.*, 1879, 1929 et 2334.
VOGEL. *Kastn. Arch.*, XXIII, 85. *Journal für prakt. Chem.*, XXIX, 281.
WACKENRODER. *N. Br. Arch.*, XVI, 118.
WETZLAR. *Schw.*, XLIX, 484.
WITTSTEIN. *Buchner's Repert.*, XLIII, 367.
WOHLER. *Ann. de phar.*, XXVIII, 92; XXII, 56.

SULFURES DE FER

ARFVEDSON. *Pogg.*, I, 72.
BERTHIER. *Ann. de ch. et de ph.*, XXII, 241; XXXI, 170; XXXIX, 253; L, 370. *N. Ann. de ch. et de ph.*, VII, 78.
BERZÉLIUS. *Jahresb.*, XXI, 2 et 184. *Gilb.*, XL, 293. *Répert. phar.* [3], I, 184. *Ann. de phar.*, XLVI, 256.
BISCHOF. *Schw.*, LXIV, 377.
BRACONNOT. *Ann. de ch. et de ph.*, L, 213.
BREDRERG. *Pogg.*, XVII, 271.
BRESCIUS. *Dingler's polyt. Journal*, CXCII, 125.
BUCHOLZ et GEHLEN. *N. Gehl.*, IX, 291.
RURCHARDT. *Chem. news*, XXXVII, 49.
EVAM. *Ann. de ch. et de ph.*, XXV, 106.
FISCHER. *N. trans.*, VI, 1, 298.
FOURNET. *Ann. de ch. et de ph.*, LV, 256.
GILBERT. *Gilb.*, LXXIV, 206.
HATCHETT. *Gilb.*, XXV, 58.
HENRY. *Journal de phar.*, XXIV, 118.
KOPP. *Ann. de ch. et de ph.* [5], XLVIII, 97.
LONGCHAMP. *Ann. de ch. et de ph.*, XXXII, 294.
LOWE. *Journal für prakt. Chem.*, VI, 98.
MEINECKE. *Schw.*, XXVIII, 56.
NOGGERATH et BISCHOFF. *Pogg.*, XXXVIII, 407.

Pattison. *Repert. Br. Assoc.*, XXXIII, 49.
Phipson. *Chem. news*, XXX, 139.
Plattner. *Pogg.*, XLVII, 369.
Proust. *Journal de ph.*, XCI, 271. *Scher. J.*, IX, 378; X, 54. *Gilb.*, XXV, 54.
Rammelsberg. *Pogg.*, CXXI, 337.
Regnault. *Ann. de ch. et de ph.* [2], LXII, 379, et [3] I, 201.
Rose. *Pogg.*, V, 533, XXVII, 310; XLII, 540.
Schaffgotsch. *Pogg.*, L, 533.
Scheerer. *Pogg.*, XLIV, 453; XLV, 188; LVIII, 318.
Schneider. *Pogg.*, CXXXVI, 461.
Sidot. *Comptes rendus*, LXVI, 1297.
Vauquelin. *Scher. Journal*, VI, 63. *Gilb.*, IX, 42. *Journal de phar.*, XIII, 266.
Wohler. *Pogg.*, XXXVII, 238.

NITROSULFURES

Demel. *Deutsche chem. Gesell.*, 1879, 461.
Pawel. *Deutsche chem. Gesell.*, 1879, 1407 et 1949.
Porczinsky. *Ann. der Chem. und Phar.*, CXXV, 302.
Roussin. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LII, 285.
Rosenberg. *Deutsche chem. Gesell.*, 1879, 1715.

SÉLÉNIURES

Little. *Ann. de phar.*, CXII, 211.
Reeb. *Journal de phar.* [4], IX, 173.

FLUORURES

Sainte-Claire Deville (H.). *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLIX, 85.
Marignac. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LX, 306.
Nickles. *Journal de phar.* [4], VII, 15, et X, 14.
Scheurer-Kestner. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LXVIII, 490.

CHLORURES

Baur. *Répert.*, XXV, 432.
Béchamp. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LVI, 306, et LVII, 296.
Bonsdorff. *Pogg.*, XXXI, 89.
Davy. *Schw.*, X, 326.
Debray. *Comptes rendus*, LXVIII, 913.
Franz. *Journal für prakt. Chem.* [2], V, 274.
Fritzsche. *Journal für prakt. Chem.*, XVIII, 479.
Gay-Lussac. *Ann. de ch. et de ph.*, XXII, 124.
Graham. *Ann. de phar.*, XXIX, 31.
Hensgen. *Deutsche chem. Gesell.*, 1878, 1775.
Hess. *Journal für prakt. Chem.*, XXV, 126.
Kachler. *Journal für prakt. Chem.*, CVI, 254.
Kinast. *Kastn. Arch.*, XX, 281.
Krecke. *Journal für prakt. Chem.* [2], III, 286.
Lefort. *Journal de phar.* [4], X, 81.
Ordway. *Sill. Amer. Journal* [2], XXVI, 197, et *Journal für prakt. Chem.*, LXXVI, 19.
Phillips. *Phil. Mag.*, VIII, 406, et *Br. Arch.*, XXXIX, 39.
Reimann. *Mag. de phar.*, XVII, 215.
Rose. *Pogg.*, XXIV, 301.
Serullas. *Ann. de ch. et de ph.*, XLVI, 305.
Stein. *Répert.*, XIII, 264.

VOGEL. *N. répert. phar.*, XVIII, 157.
WIEDEMANN. *Pogg.* [2], IX, 145.
WINCKLER. *Répert.*, LXVII, 150.
WOHLER et LIEBIG. *Pogg.*, XXI, 582.

BROMURES DE FER

BÉCHAMP. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LVII, 313.
BERTHEMOT. *Ann. de ch. et de ph.*, XLIV, 391. *Journal de phar.*, XVI, 657.
LIEBIG. *Schw.*, XLVIII, 107.
RAMMELSBERG. *Pogg.*, LV, 68.

IODURES DE FER

BENCHISER. *Ann. de phar.*, XVII, 260.
CONNELL. *N. Edimb. Phil. Journal*, XI, 72.
GEIGER. *Mag. de phar.*, XXIX, 253.
KERNER. *Ann. de phar.*, XXIX, 183; XXX, 117.
LASSAIGNE. *Journal de ch. et de méd.*, V, 333.
DE LUCA et FAVILLI. *Comptes rendus*, LV, 615.
OBERDORFFER. *N. Br. Arch.*, XXII, 296.
PREUSS. *Ann. de phar.*, XXIX, 329.
RAMMELSBERG. *Pogg.*, XLIV, 559.
SMITH. *Phil. Mag. Journal*, VII, 156.
SQUIRE. *Phil. Mag. Journal*, IX, 79.
WANKLYN et CARIUS. *Ann. der Chem. und Phar.*, CXX, 69.

AZOTURES

BERTHOLLET. *Gilb.*, XXX, 378.
BRIEGLEB et GEUTHER. *Ann. der Chem. und Phar.*, CXXIII, 228.
BUFF. *Ann. de phar.*, LXXXIII, 375.
CARON. *Comptes rendus*, LI, 564, 938; LII, 615, 635, 677, 960, 1063, 1190, 1246, et LIX, 333, 613, 819, 953.
DESPRETZ. *Ann. de ch. et de ph.*, XLII, 122.
FREMY. *Comptes rendus*, LI, 567; LII, 321, 415, 424, 618, 626, 998, 1162, 1248.
MARGUERITTE. *Comptes rendus*, LIX, 239, 518, 726, 821, 1043.
ROGSTADIUS. *Journal für prakt. Chem.*, LXXXVI, 307.
SAVART. *Ann. de ch. et de ph.*, XXXVII, 326.
STAHLSCHMIDT. *Pogg.*, CXXV, 37.
THÉNARD. *Ann. de ch. et de ph.*, LXXXV, 61. *Gilb.*, XLVI, 267.

PHOSPHURES

BERGMAN. *Opus*, III, 109, 118.
BOBLIQUE. *Bull. de la Soc. chim.*, V, 248.
FREESE. *Pogg.*, CXXXII, 225.
HVOSLEF. *Ann. der Chem. und Phar.*, C, 99.
ROSE. *Pogg.*, XXIV, 333.
SCHENK. *Journal of chem. Soc.*, 1873, 826.
SCHROETTER. *Wien. Akad. Ber.*, 1849, 301.
SIDOT. *Comptes rendus*, LXXIV, 1425.

ARSÉNIURES

BERTHIER. *Ann. de ch. et de ph.*, LXII, 113.
GUIBOURT. *Journal de ch. et de méd.*, XV, 306. *N. Br. Arch.*, XXIII, 69.

Hoffmann et Scheerer. *Pogg.*, XXV, 489; XLIX, 536; L, 153
Simon. *Pogg.*, XL, 442.

CARBURES DE FER

Berthier. *Ann. des Min.*, 1833; *Jahresb.*, XIV, 127, 130.
Berzélius. *Jahresb.*, XVIII, 160. *Scher. ann.*, VII, 221, 224. *Pogg.*, XXVII, 126, et XLVI, 42
Bodemann. *Pogg.*, LV, 485.
Bréant. *Ann. de ch. el de ph.*, XXIV, 388; *Schw.*, XL, 295.
Bromeis. *Ann. de ph.*, XLIII, 241.
Buttery. *Schw.*, XXXV, 359.
Daniell. *Schw.*, XIX, 202.
Degen. *Ann. de phar.*, XXIX, 261.
Deslongchamps. *Journal de ch. et de méd.*, XIII, 89.
Elsner. *Journal für prakl. Chem.*, XX, 110.
Faraday et Stodart. *Gilb.*, LXVI, 169; LXXII, 225 256. *Phil. trans.*, 1822, 253, et LXVI, 183.
Fuchs. *Journal für prakt. Chem.*, XVII, 166, 168.
Caultier. *Journal de phar.*, XIII, 18.
Gay-Lussac et Wilson. *N. quart. journal of Soc.*, VII, 203, 204. *Jahresb.*, XI, 128.
Gruner. *Comples rendus*, LXXIII, 28.
Huene. *Journal für prakt. Chem.*, XXVI, 308.
Hull. *Ann. de phar.*, LXXIV, 112.
Karsten. *Ann. de phar.*, LX, 229. *Schw.*, 68, 182.
Landrock. *Arch. de phar.* [2], LIV, 1.
Laurent. *Ann. de ch. et de ph.*, LXV, 403, 417. *Journal für prakt. Chem.*, XIII, 284 et 295.
Mackenzie. *Scher. Journal*, V, 366.
Mackintosh. *Journal für prakt. Chem.*, II, 233.
Mallet. *Journal für prakt. Chem.*, XXII, 352.
Margueritte. *Comptes rendus*, LIX, 139.
Morveau et Clouet. *Scher. Journal*, IV, 170. *Gilb.*, III, 65.
Proust. *Scher. Journal*, IX, 480. *Gilb.*, XXIV, 293. *N. Gelh.*, III, 395.
Schaffhautl. *Journal für prakt. Chem.*, XXVI, 308.
Schroetter. *Ann. de phar.*, XXXIX, 302.
Sefstrœm. *Journal techn. Chem.*, X, 145.
Silliman. *Sill. Amer. Journal*, IV, 178. *Schw.*, XXXV, 481.
Stamner. *Pogg.*, LXXXII, 136.
Wœhler. *Ann. de phar.*, XXXI, 195; XXIX, 253.

FERS, FONTES, ACIERS (PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES, COMPOSITION).

Deshayes. Classement et emploi des aciers.
Gruner. De l'acier et de sa fabrication.
Landrin. Traité de la fonte et du fer.
Lebasteur. Les métaux à l'Exposition universelle de 1878.

BORURE DE FER

Lassaigne. *Journal de ch. et de méd.*, III, 535.

SILICIURES DE FER

Boussingault. *Ann. de ch. et de ph.*, XVI, 15.
Deville et Caron. *Comptes rendus*, XLV, 163.
Hahn. *Ann. de phar.*, CXXIX, 57.
Winkler. *Journal für prakl. Chem.*, XCI, 193.

HYPOSULFITES FERREUX

BERTHOLLET. *Ann. de ch.*, II, 58.
FORDOS et GÉLIS. *Journal de phar.* [3], IV, 333.
KOENE. *Pogg.*, LXIII, 245, 431.
RAMMELSBERG. *Pogg.*, LVI, 306.
VOGEL. *Journal für prakt. Chem.*, VIII, 102.

SULFITES FERREUX

BERTHIER. *Ann. de ch. et de ph.* [2], L, 377, et [3] VII, 78.
BERTHOLLET. *Ann. de ch.*, II, 58.
FORDOS et GÉLIS. *Journal de phar.* [3], IV, 333.
KOENE. *Pogg.*, LXIII, 245, 431.
MUSPRATT. *Phil. Mag.* [3], XXX, 414.

SULFATES

ANTHON. *Répert.*, LXXXI, 237.
BERTHELS. *Jahresb.*, 1874, 268.
BERTHEMOT. *Journal de phar.*, XXV, 206.
BILTZ. *Zeitschr. analyt. Chem.*, 1873, 373, et 1874, 126.
BOLAS. *Journal of chem. Soc.* [2], XII.
BONSDORFF. *Pogg.*, XXXI, 81.
BRANDES. *Schw.*, LI, 438.
BRANDES et FIRNHABER. *Br. Arch.*, VII, 83.
BREITHAUPT et ERDMANN. *Schw.*, LXII, 104. *Journal für prakt. Chem.*, X, 503.
BROOKE. *Ann. de phil.*, XXII, 120.
BUSSY et LECANU. *Journal de phar.*, XI, 341. *Schw.*, XLVI, 368.
CARIUS. *Ann. de phar.*, XCIV, 138.
CARO. *Ann. der Chem. und Phar.*, CLXV, 29.
DESBASSINS DE RICHEMONT. *Journal de ch. et de méd.*, XI, 504.
ETARD. *Comptes rendus*, LXXXVII, 602. *Bull. de la Soc. chim.*, XXXI, 200.
FRANZ. *Journal für prakt. Chem.*, V, 274.
GAY-LUSSAC. *Ann. de ch. et de ph.*, LXIII, 433.
GERBACH. *Dingl.*, CLXXXI, 129.
GIESSELER. *N. Br. Arch.*, XXVII, 193.
GRAHAM. *Phil. Mag. Journal*, III, 421.
HAUSSMANN et SYLVESTER. *Ann. de phil.*, XIII, 298, 460.
HENSGEN. *Deutsche chem. Gesell.*, 1878, 1775.
HUMBOLDT et VAUQUELIN. *Scher. Journal*, III, 81.
JACQUELIN. *N. Ann. de ch. et de ph.*, VII, 196.
KANE. *Ann. de phar.*, XIX, 7.
KUHN. *Schw.*, LXI, 235.
LECANU. *Journal de phar.*, XI, 341.
LENFORT. *Journal de phar.* [4], X, 87, 240.
MARIGNAC. *Ann. des mines* [5], IX, 9.
MAUS. *Pogg.*, XI, 77.
MEISTER. *Deutsche chem. Gesell.*, 1875, 771.
MITSCHERLICH. *Pogg.*, XVIII, 152.
MUCK. *Journal für prakt. Chem.*, XCIX, 103.
PELIGOT. *Ann. de ch. et de ph.*, LIX, 17. *Ann. de phar.*, I , 259.
PISANI. *Comptes rendus*, LVIII, 242.
POUMARÈDE. *Comptes rendus*, XVIII, 854.
PRIDEAUX. *Phil. Mag. Journal*, XVIII, 397.

Pruckner. *Schw.*, LXIV, 296.
Rose. *Pogg.*, VII, 239.
Ruspini. *Journal de ch. et de méd.* [3], VI, 397.
Schaffhautl. *Ann. de phar.*, XLIII, 28.
Scheerer. *Pogg.*, XLV, 453, et XLIV, 188.
Schiff. *Ann. de phar.*, CXVIII, 362.
Soubeiran. *Ann. de ch. et de ph.*, XLIV, 329.
Tschermak. *Wien. Akad. Ber.*, LVI, 824.
Umfreville-Pukering. *Journal of chem. Soc.*, 1880, 807.
Vogel. *Journal für prakt. Chem.*, II, 192.
Walk. *Répert.*, XLI, 428.
Weltzien. *Ann. de phar.*, CXXXVIII, 129.
Wittstein. *Répert.*, LXIII, 233.
Wollaston. *Schw.*, XXIV, 102.

SÉLÉNIATES

Muspratt. *Chem. Soc. qu. Journal*, II, 52.
Wohlwill. *Ann. de phar.*, CXIV, 169.

CHLORATES

Roscoe. *Ann. de phar.*, CXXI, 355.
Serullas. *Ann. de ch. et de ph.*, XLVI, 305.
Wachter. *Journal für prakt. Chem.*, XXX, 321.

BROMATES

Rammelsberg. *Pogg.*, LV, 68.

IODATES

Bell. *Trans. phar. Journal* [3], I, 624.
Benckiser. *Ann. de phar.*, XVII, 260.
Connel. *N. Edimb. Phil. Journal*, XI, 72.
Geiger. *Mag. de phar.*, XXIX, 252.
Rammelsberg. *Pogg.*, XLIV, 559; CXXXIV, 528.

AZOTATES

Berzélius. *Pogg.*, XXVII, 121.
Frey. *Kastn. Arch.*, XIV, 176.
Haussmann. *Ann. de phar.*, LXXXIX, 109.
Heldt. *Journal für prakt. Chem.*, XC, 268.
Ordway. *Sill. Amer. Journal* [2], IX, 30; XXVII, 14, et XL, 326.
Pleischl. *Schw.*, XXXVIII, 461.
Scheurer-Kestner. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LV, 330; LVII, 231, et LXV, [illegible]
Schoenbein. *Pogg.*, XXXIX, 141.
Wildenstein. *Journal für prakt. Chem.*, LXXXIV, 243.
Woehler. *Ann. de phar.*, XXXIV, 235.

PHOSPHATES

Debray. *Comptes rendus*, LIX, 42, et *Ann. de ch. et de ph.*, LXI, 437.
Dobereiner. *Schw.*, XXVI, 271.
Erlenmeyer. *Liebgi's Ann. Chem.*, CXCIV, 176.
Frésénius et Will. *Ann. de phar.*, L, 379.

Gladstone. *Chem. Soc. qu. Journal*, III, 142; IV, 1; V, 435.
Gladstone et Holmes. *Chem. Soc. Journal* [2], II, 225.
Heydenreich. *Chem. news*, IV, 158.
Maddrell. *Phil. Mag.* [3], XXX, 322.
Milke. *Zeitsch. zur Chem.*, 1856.
Mittot. *Comptes rendus*, LXXXII, 89.
Otto. *Journal für prakt. Chem.*, II, 409.
Pierre. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXVI, 76.
Rammelsberg. *Pogg.*, LXIV, 251.
Schiff. *Ann. de phar.*, CIII, 168.
Schwarzenberger. *Ann. phar.*, LXV, 153.
Winckler. *Répert.*, XXXVIII, 197.

ARSÉNIATES

Berzélius. *Schw.*, XXXII, 162.
Boussingault. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XLI, 337.
Dobereiner. *Schw.*, XXVI, 271.
Fehling. *Arch. de phar.* [2], LXXIV, 87.
Fischer. *Pogg.*, IX, 262.
Guibourt. *Journal de Chim. médic.*, XV, 306.
Humann. *Journal für prakt. Chem.*, XXXIII, 95.
Kersten. *Schw.*, LIII, 176.
Laugier. *Ann. de chim.*, XXX, 325.
Reynoso. *Comptes rendus*, XXXI, 68.
Simon. *Pogg.*, XL, 442.
Stromeyer. *Gilb.*, LXI, 181.
Wittstein. *Répert.*, LXIII, 329.

CARBONATES

Barratt. *Chem. news*, I, 110.
Fuchs. *Journal für prakt. Chem.*, XVII, 168.
Glasson. *Ann. de phar.*, LXII, 89.
Hauer. *Journal für prakt. Chem.*, LXXXI, 391.
Kræmer. *Arch. de phar.* [2], XLI, 29.
Langlois. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLVIII, 502.
De Luca et Favilli. *Comptes rendus*, LV, 615.
Massieu. *Comptes rendus*, LIX, 238.
Parkmann. *Sill. Amer. Journal* [2], XXXIV, 321.
Senarmont. *Comptes rendus*, XXVIII, 693. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXX, 129.
Soubeiran. *Ann. de ch. et de ph.*, XLIV, 326. *Journal de phar.*, XVI, 524.
Terreil. *Bull. de la Soc. de ch.* [2], IX, 441.
Vauquelin. *Journal de phar.*, XIII, 266.
Ville. *Comptes rendus*, XCIII, 443.
Wœhler. *Ann. de phar.*, XXIX, 255.

BORATES

Bechi. *Sill. Amer. Journal* [2], XVII, 129.
Rose. *Pogg.*, LXXXIX, 473.
Tunnermann. *Kastn. Arch.*, XX, 21.

SILICATES DE FER

Berthier. *Ann. de ch. et de ph.*, XXXVI, 22. *Schw.*, XXXIII, 345.
Berzélius. *Gilb.*, XXXVI, 89.
Bieward. *Journal für prakt. Chem.*, XI, 162.

Boettger (R). *Journal für prakt. Chem.*, X, 60.
Breithaupt. *Schw.*, LV, 303.
Davy (H). *Schw.*, XXXV, 78.
Dobereiner. *Schw.*, XXI, 41.
Dufrénoy. *Minéralogie.*
Erdmann. *Journal für prakt. Chem.*, VI, 89.
Gmelin (C. G.). *Pogg.*, LI, 160.
Hausmann et Schnedermann. *Pogg.*, LII, 292.
Hisinger. *Schw.*, XXIII, 63. *Pogg.*, XIII, 505.
Jacquelain. *Ann. de ch. et de ph.*, LXVI, 101.
Karsten. *Journal für prakt. Chem.*, XXI, 1. *Schw.*, LXVI, 9.
Kuhn. *Schw.*, LI, 466.
Kobell. *Journal für prakt. Chem.*, XIII, 3. *Pogg.*, XIV, 467. *Schw.*, LXII, 198.
Laurent. *Ann. de ch. et de ph.*, LIX, 109.
Miller. *Pogg.*, XXIII, 559.
Mitscherlich. *Ann. de ch. et de ph.*, XXIV, 359.
Mulder. *Journal für Chem.*, XXII, 41.
Plantamour. *Journal für prakt. Chem.*, XXIV, 300.
Rammelsberg. *Pogg.*, XLIII, 127.
Sefstroem. *Journal techn. ch.*, X, 178.
Steinmann. *Schw.*, XXXII, 69.
Stroem. *Schw.*, XXXVII, 201.
Stromeyer. *Gilb.*, XXXVIII, 321.
Stromeyer et Hausmann. *Schw.*, LXIV, 50.
Walchner. *Schw.*, XXXIX, 65, 71; LI, 219.
Walcher. *N. quart. Journal of Soc.*, III, 371.
Woelher et Soltmann. *Pogg.*, L, 664.

TABLE DES MATIÈRES

1794 — Paris. Imprimerie A. L. Guillot, 7, rue des Canettes.

LE CHROME

ET SES COMPOSÉS

PAR

. M. H. MOISSAN

Docteur ès sciences, Professeur agrégé à l'École de pharmacie de Paris.

Chrome. — Cr
Équivalent = 26,25. Poids atomique = 52,50.

HISTORIQUE

En 1797, Vauquelin, professeur à l'École des Mines, et plus tard à l'École de pharmacie de Paris, découvrit, en faisant l'analyse du plomb rouge de Sibérie, un nouveau corps simple métallique. Il lui donna le nom de chrome, de Χρωμα couleur.

Depuis la découverte de Vauquelin les recherches sur le chrome se sont succédé avec rapidité, et l'industrie s'en est aussitôt emparé. Elle les a faites siennes. Et nous devons insister sur ce point que Vauquelin comprit de suite l'importance de ces études, les applications qu'elles pouvaient fournir. Le nom même donné au nouvel élément qu'il venait de découvrir, l'indique suffisamment.

Il n'est peut-être pas de métal qui ait fourni autant de composés aux arts chimiques.

Avons-nous besoin de rappeler le rôle qu'a joué l'acide chromique dans les études de chimie moderne. Fournir à la synthèse un oxydant énergique, pouvant être mis en liberté lentement par double décomposition constante, n'était-ce pas aider à la découverte de tous ces composés riches en oxygène si nombreux aujourd'hui.

L'importance de l'acide chromique comme oxydant était telle que la grande industrie l'a maintes fois employé. Au début de la fabrication de l'alizarine et pen-

dant plusieurs années, c'est par l'acide chromique que l'on oxydait l'anthracène qui devait fournir l'alizarine de synthèse.

Dès la découverte de Vauquelin, les chromates insolubles furent employés dans la peinture. Le sesquioxyde de chrome devint une eouleur verte inaltérable et inoffensive.

Les arts céramiques utilisèrent rapidement la richesse de coloration que leur présentaient les nouveaux composés du chrome. Le sesquioxyde vint fournir du vert et le stannate dc chrome une belle teinte rouge. Ces deux couleurs résistaient au grand feu.

Une nouvelle industric, qui tend à sc développer de plus en plus de nos jours, utilise des quantités toujours croissantes de chromates alcalins.

Si l'on place de la laine blanche dans une solution d'un sel de sesquioxyde de chrome, il est facile, dans eertaines conditions, de fixer sur la fibre tout le sesquioxyde du bain. Vient-on à porter ensuite cette laine dans une solution très peu acide de bois de eampêche, on obtiendra une belle couleur bleue rappelant eelle de l'indigo. Et si l'on contiuue l'aetion du campêche, la laine prendra une teinte noire bleutée bien supérieure aux noirs produits par les sels de fer.

Dans l'année 1882 on a importé en France, 1 386 300 kilogrammes de bichromate de potasse, et l'on peut dire que les 8/10 de cette quantité ont été utilisés pour la teinture en noir.

Une autre application non moins importante du chrome est son emploi en sidérurgie. La fabrication des aciers chromés, qui est encore à ses débuts, nous permettra d'assister à l'évolution dc cette nouvelle industric. Ces alliages ont des qualités qui peuvent, dans certains cas, être d'une grande utilité.

Dans ses premières recherches, Vauquelin se plaignait avee aigreur de ne pouvoir disposer des échantillons de collection pour obtenir quelques grammes d'acide ehromique; aujourd'hui on fabrique annuellement plusieurs millions de kilogrammes de chromate de potasse, et c'est dans les hauts fourneaux que se produisent les alliages de fer et de ehrome utilisés par la sidérurgie.

Cependant nous ne devons pas oublier la difficulté que présente à l'industrie le traitement du fer chromé, seul minerai de chrome assez abondant pour être exploité. Nul doute que si le chrome se fût rencontré en grande quantité à l'état de ehromate de plomb, ses applications aujourd'hui seraient encore plus nombreuses.

Il n'est pas surprenaut d'ailleurs qu'un métal comme le chrome ait offert rapidement de nouvelles ressourees à l'industrie. Les composés du chrome sont colorés, son minerai est assez abondant; de plus ce corps simple nous présente de nombreux oxydes, des séries de sels. Il n'en fallait pas plus pour qu'en moins d'un siècle, on arrivât à obtenir de la déeouverte de Vauquelin de grandes et de nombreuses applieations. Nous estimons quc le plus grand honneur de Vauquelin n'est pas seulement d'avoir isolé le chrome, mais aussi d'avoir prévu tout ee que eet élément pouvait nous fournir.

Il est toujours eurieux, lorsqu'un métal a pris dans la scienee et l'industrie, l'importanee que le ehrome nous présente, de remonter à sa déeouverte, et de voir quels furent les premiers essais qui permirent de le reconnaître et de l'isoler.

Voiei de quelle façon s'exprime Vauquelin à propos de ses recherches :

« En 1789, le eitoyen Macquart, médecin de Paris, et moi, nous fîmes une analyse

du plomb rouge de Sibérie, dans laquelle nous annonçâmes que ce minéral était une combinaison intime d'oxyde de plomb suroxygéné, de fer et d'alumine. Depuis cette époque, Bindheim, à son tour, dit y avoir trouvé du cuivre, du cobalt, du nickel, du fer et de l'acide molybdique. J'ai aussi, il y a quelques jours, soumis à un nouvel examen cette substance, et j'espère prouver à l'Institut que tout ce qu'on a publié jusqu'à présent sur ce sujet est inexact; et quoique je n'aie pas encore donné à mes recherches toute la latitude que je projette, faute d'une quantité suffisante de matière, elles en ont assez pour prouver que le plomb rouge contient un acide métallique nouveau, qui jouit de caractères bien tranchés et de quelques propriétés dont on pourra tirer parti dans les arts [*Mémoire sur une nouvelle substance métallique contenue dans le plomb rouge de Sibérie et qu'on propose d'appeler chrome à cause de la propriété qu'elle a de colorer les combinaisons où elle entre; par le cit.* VAUQUELIN. *Lu à la première classe de l'Institut national, le* 11 *brumaire an* VI. *Ann. de ch.* (1), t. XXV, p. 22].

Dans un second mémoire publié un mois après [*Ann. de ch.* (1), t. XXV, p. 194], Vauquelin annonce qu'il a isolé l'acide chromique et le sesquioxyde de chrome et il fait remarquer que ces substances fourniront « de très belles et de très solides couleurs à l'art de la peinture et de l'émail ». Enfin, en chauffant au feu de forge un mélange d'acide chromique et de charbon, il obtient une masse grisâtre, très fragile, infusible, qui, distillée cinq à six fois avec de l'acide nitrique, a régénéré l'acide chromique. Il regarde cette matière, qui, selon toute probabilité, était impure comme le chrome métallique.

Ces premières recherches furent faites au moyen du plomb rouge de Sibérie. Une dizaine d'années après, on rencontra dans le département du Var, un nouveau minerai de chrome, le fer chromé. Vauquelin reprend alors ses recherches, et pouvant disposer d'une grande quantité de matière, il étudie successivement et d'une façon beaucoup plus complète le sesquioxyde de chrome, l'acide chromique et les combinaisons de cet acide avec les bases. Il prépare et analyse le chromate de baryte, emploie ce sel à la préparation de l'acide chromique pur, obtient les deux chromates de potasse, ceux d'ammoniaque, de chaux, de magnésie, de plomb, de cuivre et d'argent [*Ann. de ch.* (1), t. LXIX, p. 70, 1809].

Avant ce dernier mémoire de Vauquelin, de nouvelles recherches avaient déjà été publiées sur le chrome. Tassaert avait fait l'analyse d'un minerai de fer chromé. [*Ann. de ch.* (1), t. XXXI, p. 220]. Mussin-Puschin avait isolé l'acide chromique cristallisé et l'avait réduit par l'alcool [*Chemische Annalen, etc., von Crell*, 1798, 5e cahier]. Gmélin avait essayé d'obtenir le chrome métallique par le procédé de Vauquelin sans arriver à un meilleur résultat [*Ann. de Crell pour* 1799, 3e cahier]. Depuis le troisième mémoire de Vauquelin, de nombreuses recherches ont été entreprises sur le chrome et sur ses composés; la bibliographie de ces mémoires sera indiquée à la fin de notre article.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DU CHROME

Le chrome est un métal d'un blanc gris, couleur de fer, susceptible d'être poli. Il est doué d'une grande dureté ; certains échantillons ne peuvent être sous ce rapport comparés qu'au corindon.

Le chrome est plus infusible que le platine. Sa densité varie entre 6,81 et 7,3, suivant le mode de préparation.

Ses dissolutions salines présentent au spectroscope, sous l'action d'étincelles jaillissant à leur surface, les raies 520,5 (vert); 429,0 ; 427,5; 425,5 (indigo).

Le chrome s'unit facilement à chaud aux métalloïdes tels que le chlore, le brome, l'oxygène, le soufre, l'arsenic et le carbone. Il peut fournir avec le fer et l'aluminium des alliages cristallisés.

Le chrome est moins altérable que le fer à l'air humide. Chauffé au rouge en présence de l'air, il se recouvre d'une couche d'oxyde vert qui le garantit d'une oxydation plus profonde.

Sous l'influence de la flamme oxydante, produite par un mélange d'hydrogène et d'oxygène, il brûle en donnant de brillantes étincelles. Il en est de même si l'on le projette en poudre dans la flamme d'un bec Bunzen.

En présence du chlorate de potasse fondu, il brûle avec éclat en courant sur la surface du liquide.

Le métal cristallisé n'est pas attaqué par le carbonate de soude fondu.

Le chrome décompose la vapeur d'eau au rouge vif, fournit de l'hydrogène et laisse comme résidu du sesquioxyde vert.

Dans un courant de chlore sec au rouge sombre, le chrome fournit du sesquichlorure ; dans un courant d'acide chlorhydrique à la même température il donne le protochlorure.

Les acides ont peu d'action sur le chrome. La méthode de préparation influe du reste sur les propriétés du métal, et nous indiquerons après chaque procédé les caractères du corps obtenu.

PRÉPARATION DU CHROME

1° Vauquelin préparait le chrome métallique en réduisant le sesquioxyde par le charbon.

Si l'on place du sesquioxyde de chrome dans un creuset brasqué et qu'on l'expose à un violent feu de forge, il s'agglomère et paraît ensuite recouvert d'une couche grenue ayant l'éclat métallique. Cette matière est un mélange impur de carbure et de siliciure de chrome. L'intérieur de la masse est formé de sesquioxyde qui n'a subi aucune altération. Quand la chaleur a été très intense, l'enveloppe métallique acquiert assez de cohérence pour qu'on puisse la détacher de l'oxyde et séparer ce dernier.

On peut substituer le chlorure de chrome hydraté au sesquioxyde, le mélanger de charbon et calciner fortement. Nous reproduisons ici la préparation du chrome indiquée par Vauquelin en 1820, telle qu'elle résulte d'une note adressée par ce savant à M. Gaultier de Claubry, alors répétiteur du cours de Thénard à l'École polytechnique.

« Lorsqu'on cherche à réduire le chrome en employant l'oxyde et le charbon, l'opération ne réussit jamais bien, quel que soit le degré de chaleur auquel on soumette le mélange.

« L'acide chromique se réduit moins difficilement que l'oxyde, et de 72 parties, M. Vauquelin a retiré 24 parties de chrome métallique.

« Mais le muriate de chrome est celui qui lui a le mieux réussi. Voici le procédé tel qu'il a été pratiqué et qui n'est détaillé ni dans les *Annales de chimie* ni dans le *Journal des mines*, où se trouvent les mémoires :

« 1° Traiter le chromate de plomb en poudre impalpable par 4 à 5 fois son poids d'acide hydrochlorique jusqu'à complète dissolution.

« 2° Évaporer à siccité et reprendre le muriate de chrome par l'alcool, pour n'avoir point de chlorure de plomb.

« 3° L'évaporer de nouveau à une douce chaleur jusqu'à consistance sirupeuse, et en former une boulette avec suffisante quantité d'huile et un peu de charbon, si cela est nécessaire, pour en faire une pâte.

« 4° La mettre dans un petit creuset brasqué, renfermé lui-même dans un autre creuset rempli de poussière de charbon, et soumettre le tout à un bon feu de forge pendant environ une heure [*Ann. de ch. et de ph.*, t. XLV, p. 109, 1830]. »

2° Bunsen a obtenu le chrome par voie électrolytique de la façon suivante. Un creuset de charbon rempli d'acide chlorhydrique forme le pôle positif et est placé au milieu d'un creuset de porcelaine plus grand que l'on chauffe au bain-marie. Au centre du creuset de charbon, on place un petit vase poreux destiné à recevoir le liquide à décomposer ; on y plonge une lame de platine étroite qui forme le pôle négatif. Grâce à cette disposition, on voit que le courant rayonne de toute la surface intérieure du creuset de charbon vers la surface très peu étendue de la lame ou du fil de platine. En se concentrant ainsi vers cette dernière surface, il y acquiert une grande densité.

Si l'on décompose dans ces conditions une solution de sesquichlorure de chrome, on obtient le chrome métallique en plaques de plus de 50 millimètres carrés.

Ces plaques sont parfaitement cohérentes, mais très friables ; la surface qui touche la lame de platine est polie et brillante.

Le chrome, obtenu par ce procédé, ressemble au fer par son aspect extérieur ; à l'air humide, il est plus stable que ce métal ; chauffé à l'air, il brûle en formant de l'oxyde de chrome. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendu le dissolvent difficilement en dégageant de l'hydrogène et en formant un sel de protoxyde ; l'acide nitrique même bouillant ne l'attaque que très lentement [Bunsen. *Pogg. Ann.*, t. XCI, p. 619, *Sur la préparation du chrome et de quelques autres métaux par voie galvanique*].

3° Deville a rendu possible la réduction du sesquioxyde de chrome par le char-

bon en employant une température suffisamment élevée, et il a obtenu le premier le chrome fondu en lingots d'une centaine de grammes. Il mélangeait intimement de 'oxyde de chrome pur et du charbon de sucre, et chauffait le tout dans un creuset de chaux.

Cette méthode permettait de préparer non seulement le chrome, mais les métaux voisins tels que le manganèse, le fer, le nickel et le cobalt. Les corps, obtenus par le procédé de Deville, renferment toujours une petite quantité de carbone, mais ils sont exempts de silicium.

Pour répéter l'expérience de Deville, on place sur une forge portative munie d'un bon soufflet, un cylindre en terre réfractaire de 12 centimètres de diamètre intérieur. Dans le fond du cylindre, est encastrée une grille percée de petites ouvertures qui forme la cavité de la forge. On place au milieu de cette grille un creuset en chaux non hydraulique, à parois épaisses, et dans l'intérieur de ce creuset, un autre contenant la matière à fondre. Le creuset extérieur est destiné à protéger le petit creuset contre l'action de la scorie formée dans la combustion du charbon.

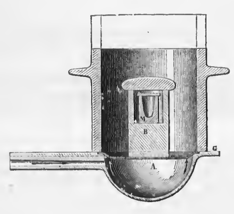


Fig. 1.

On chauffe le double creuset avec du charbon de bois, lentement d'abord pour ne pas fendiller la chaux. Lorsqu'il a été amené au rouge, on remplit le manchon d'escarbilles bien dépouillées de mâchefer, et l'on active la combustion au moyen du soufflet de la forge.

L'échauffement maximum se produit à 2 ou 3 centimètres de la grille et se maintient jusqu'à une hauteur de 7 à 8 centimètres ; c'est par conséquent dans cette zone que doit se trouver la matière à fondre. Une heure de chauffe suffit pour amener à l'état liquide toutes les matières qui ne sont pas plus réfractaires que le platine ou le quartz.

Si l'on remplace les escarbilles par du charbon de cornue, on obtient une température plus élevée, mais il est prudent, dans ce cas, de recouvrir la grille de morceaux de chaux grossièrement concassés si l'on veut éviter sa fusion.

Deville, ayant préparé du chrome dans les conditions que nous venons d'indiquer, et ayant eu soin d'employer une quantité de charbon insuffisante, a obtenu une masse métallique entourée d'oxyde et d'un chromite de chaux cristallisé.

Le chrome était bien fondu, mais non rassemblé en culot, quoique la chaleur employée ait été telle qu'elle eût suffi à fondre et à volatiliser le platine.

Sous le rapport de la dureté, le chrome, ainsi préparé, ne peut être compar qu'au corindon qu'il ne raye pas, mais qui ne paraît pas le rayer non plus. Ce métal est attaqué très facilement à la température ordinaire par l'acide chlorhydrique. L'action de l'acide sulfurique dilué est très faible et celle de l'acide azotique, soit faible, soit concentré, est nulle [*Mémoire sur la production des températures très élevées*, par Sainte-Claire Deville. *Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XLI, p. 354, 1854].

4° Les procédés que nous avons décrits jusqu'ici ne fournissent le chrome qu'à l'état fondu ou à l'état amorphe. C'est à M. Fremy que l'on doit la première méthode de préparation du chrome cristallisé.

Ce savant a obtenu des cristaux de chrome, en faisant réagir la vapeur de sodium sur le sesquichlorure de chrome dans une atmosphère d'hydrogène.

La décomposition se fait dans un tube de porcelaine que l'on chauffe au rouge et la vapeur de sodium, entraînée par un courant d'hydrogène, vient réagir sur le chlorure de chrome placé dans une petite nacelle. Sous l'influence du chlorure alcalin qui prend naissance dans la réaction, ou grâce à l'action des vapeurs de chlorure de chrome sur la vapeur de sodium, le métal se dépose à l'état cristallisé.

La masse est reprise par l'eau bouillante pour dissoudre le chlorure, et il reste des cristaux de chrome d'un bel éclat métallique.

Ces cristaux appartiennent au système cubique, Ils sont très durs et résistent à l'action des acides concentrés et de l'eau régale [Fremy. *Comptes rendus* de l'Académie des sciences, t. XLIV, p. 632, 1857].

5° Wœhler avait d'abord préparé le chrome en appliquant au chlorure violet la méthode qui lui avait permis d'isoler l'aluminium. Il chauffait un mélange de potassium et de chlorure de chrome, et obtenait, dans ces conditions, une poudre grisâtre, facilement inflammable, qui était du chrome amorphe impur.

Reprenant ensuite l'étude de cette préparation, il obtint le chrome en réduisant le chlorure par le zinc en fusion. Cette expérience se fait de la façon suivante : on mélange 1 partie de sesquichlorure de chrome avec 2 parties de chlorure double de potassium et de sodium (7 de chlorure de sodium et 9 de chlorure de potassium fondus ensemble); on introduit ce mélange dans un creuset ordinaire, on le tasse et on dispose par-dessus 2 parties de zinc en grenaille, que l'on recouvre d'une couche du flux précédent.

Le creuset est ensuite chauffé graduellement jusqu'à ce que la masse soit devenue incandescente et soit entièrement en fusion. Dès que l'on entend un bruissement provenant de l'ébullition du zinc et que l'on aperçoit une flamme verte en enlevant, un moment, le couvercle du creuset, l'intensité du feu est diminuée et l'on maintient la masse en fusion pendant dix minutes. Après avoir retiré le creuset du foyer, on lui imprime quelques légères secousses pour rassembler le métal, puis on laisse refroidir.

Sous une scorie verte se trouve alors un culot de zinc bien fondu. Celui-ci, nettoyé avec de l'eau, offre une surface miroitante, d'un aspect damassé dû à la présence de petits cristaux de chrome. Pour obtenir ce métal, on dissout le zinc dans

l'acide nitrique, le chrome reste sous la forme d'une poudre cristalline. Cette poudre est traitée à nouveau par l'acide nitrique chaud, puis lavée à l'eau distillée. 30 grammes de chlorure de chrome fournissent 6 à 7 grammes de métal.

Le chrome ainsi préparé constitue une poudre grise, cristalline et brillante. Sous le microscope, elle apparaît en agglomérations cristallines offrant la forme d'un sapin, et montrant quelques rhomboèdres très aigus d'un grand éclat et de la couleur de l'étain.

La densité du chrome ainsi préparé est de 6,81 à 20 degrés.

Chauffé à l'air, ce métal prend une teinte jaune et bleue comme l'acier, sans brûler. Peu à peu il se recouvre d'une couche mince d'oxyde vert, mais l'oxydation est incomplète. Placé dans la flamme d'une lampe à gaz, il brûle en lançant des étincelles. Projeté sur du chlorate de potasse en fusion, il brûle avec une belle lumière blanche en formant du chromate de potasse. Le salpêtre fondu l'oxyde moins vivement; le carbonate de soude en fusion ne l'attaque pas.

L'acide chlorhydrique le dissout avec dégagement d'hydrogène et formation de protochlorure de chrome. L'acide sulfurique étendu l'attaque lentement à froid, plus rapidement à chaud. L'acide nitrique, même bouillant, ne produit aucune réaction.

Chauffé dans le chlore, ce métal se transforme avec incandescence en chlorure violet.

Lorsqu'on le porte au rouge dans un courant d'acide carbonique saturé de vapeur d'eau, la surface seulement se transforme en oxyde vert.

Dans une préparation où l'on avait remplacé le zinc par le cadmium, le mélange, au moment d'entrer en fusion, s'est décomposé avec explosion.

Avec le magnésium, la réduction s'accomplit tranquillement, mais ce métal ne présente aucun avantage sur le zinc [Wœhler. *Nachrichten von der G. A. Universität und der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, juillet, 1859].

Em. Zettnow a modifié la préparation de Wœhler en remplaçant le sesquichlorure de chrome par un chlorure double de chrome et de potassium. On prépare ce composé en traitant 100 grammes de bichromate de potasse par l'acide chlorhydrique, ajoutant 160 à 180 grammes de chlorure de potassium et évaporant à sec. Le résidu, fortement desséché dans un creuset, est mélangé avec 200 grammes de limaille de zinc et introduit, par portions successives, dans un creuset chauffé au rouge clair. Quand toute la masse est entrée en fusion, on brasse le mélange et l'on maintient le feu pendant quarante-cinq minutes. Le culot métallique que renferme le creuset après refroidissement est traité par l'acide azotique étendu, qui dissout le zinc et laisse le chrome cristallisé [Zetnow. *Pogg. Ann.*, t. CXLIII, p. 477].

6° M. H. Debray a conseillé, pour obtenir le chrome métallique à l'état cristallisé, de réduire au creuset brasqué du chromate de plomb à la température fournie par un bon fourneau à vent. On obtient un culot de plomb que l'on traite par l'acide azotique étendu et qui fournit des cristaux de chrome analogues à ceux de Wœhler.

7° Enfin, on peut encore obtenir le chrome amorphe par la distillation de l'amalgame de chrome.

Cet amalgame, chauffé à une température supérieure à 350 degrés dans un cou-

rant d'hydrogène, laisse comme résidu du chrome métallique se présentant sous l'aspect d'une substance noire, amorphe, très peu agglutinée, qui, chauffée au rouge sombre sur la lame de platine, devient tout à coup incandescente.

Si l'on a soin de n'élever la température qu'à 350 ou 355 degrés, au moment de la distillation, le métal prend feu au contact de l'air lorsqu'on le retire du tube encore un peu chaud.

Le métal, ainsi obtenu, est inattaquable par l'acide sulfurique concentré bouillant, mais il se dissout dans l'acide sulfurique étendu, et dans l'acide azotique monohydraté contenant des vapeurs d'hypoazotide. L'acide chlorhydrique l'attaque assez lentement à chaud, en dégageant de l'hydrogène.

Projeté sur du chlorate de potasse en fusion, il donne des étincelles brillantes, devient incandescent en courant sur la surface du liquide comme un globule de sodium sur l'eau; chauffé au rouge sombre dans un courant d'acide carbonique sec, il se transforme en sesquioxyde de chrome. Le métal, obtenu par distillation de l'amalgame, est plus oxydable que celui préparé par la méthode de Deville ou par celle de M. Fremy [H. Moissan. *Comptes rendus* de l'Académie des sciences t. LXXXVIII, p. 180, 1879].

SUR LE RANG DU CHROME DANS UNE CLASSIFICATION NATURELLE DES MÉTAUX

Si l'on envisage les cinq métaux suivants : chrome, manganèse, fer, cobalt et nickel, on voit qu'ils forment, dans une classification naturelle, un groupe parfaitement délimité.

Les sulfates de protoxyde de ces cinq métaux, déjà isomorphes entre eux, donnent, avec les sulfates alcalins, des sels doubles isomorphes avec les sulfates magnésiens.

Les sulfates de sesquioxyde de chrome, de manganèse et de fer fournissent avec les sulfates alcalins des sels doubles isomorphes des aluns.

Les trois premiers métaux, chrome, manganèse et fer, semblent se rapprocher de l'aluminium, tandis que les deux derniers, cobalt et nickel, par l'ensemble de leurs propriétés, sont plutôt voisins du magnésium et du zinc.

Ces différences pourraient, au premier abord, faire scinder en deux parties ce groupe si naturel. Nous estimons que ce serait à tort.

En effet, si l'on groupe ces cinq métaux de la façon suivante : chrome, manganèse, fer, cobalt et nickel, ainsi que nous l'avons fait dans le tableau ci-contre, on remarque entre leurs propriétés une certaine liaison et un certain ordre qui sembleraient devoir être conservés dans une classification naturelle. Cet ordre a déjà été adopté du reste par M. Schutzenberger dans son important *Traite de chimie générale* [T. I, p. 586].

	ÉQUIVALENTS	DENSITÉS.	OXYDE FIXE à haute température en présence de l'air.	OXYDES.	CHLORURES.
Chrome	26,25	6 à 6,8	Cr^2O^3	CrO Cr^3O^4 Cr^2O^3 CrO^2 CrO^3	$CrCl$ Cr^2Cl^3
Manganèse	27,50	7,138-7,206 (Brunner)	Mn^3O^4	MnO Mn^3O^4 Mn^2O^3 MnO^2 MnO^3 Mn^2O^7	$MnCl$ Mn^2Cl^3 $MnCl^2$
Fer	28,00	7,25 fondu 7,4 à 7,9 forgé	Fe^3O^4	FeO Fe^3O^4 Fe^2O^3 FeO^3	$FeCl$ Fe^2Cl^3
Cobalt	29,50	8,513 (Berzélius) 8,17 (Lampadius)	CoO	CoO Co^3O^4 Co^2O^3 CoO^3?	$CoCl$ Co^2Cl^3
Nickel	29,50	8,279 (Richter) 8,38 (Tupputi) 8,575 (Thomson)	NiO	NiO Ni^3O^4 Ni^2O^3	$NiCl$

Le chrome, qui est le plus infusible de ces cinq métaux, a un sesquioxyde indécomposable par la chaleur, qui a des rapports avec l'alumine. Il forme avec l'oxygène une combinaison acide, nettement déterminée, qui donne des sels parfaitement définis.

Le manganèse fournit bien avec l'oxygène un composé correspondant, l'acide manganique, mais il n'a pu être séparé des bases.

L'acide ferrique obtenu par M. Fremy se détruit aussitôt qu'on cherche à l'isoler.

L'acide cobaltique n'est signalé dans les ouvrages de chimie qu'accompagné d'un point d'interrogation.

Si l'on considère quels sont les oxydes de ces différents métaux, stables à haute température en présence de l'air, on trouve que la stabilité va en diminuant du sesquioxyde au protoxyde. L'oxyde de chrome obtenu par calcination est toujours le sesquioxyde R^2O^3 ; pour le manganèse et le fer c'est l'oxyde salin R^3O^4 ; pour le cobalt et le nickel, ce n'est plus que le protoxyde RO. Les propriétés de la plupart de ces oxydes varient suivant la température à laquelle ils sont obtenus.

Les densités de ces métaux suivent une marche croissante : pour le chrome elle est de 6 à 6,8 ; pour le manganèse 7,138 à 7,206 ; pour le fer 7,4 à 7,9 ; le cobalt, 8,513 ; le nickel, 8,575.

Il en est de même pour les équivalents, sauf pour ceux du cobalt et du nickel qui ont la même valeur (1).

Enfin si l'on compare les quantités de chaleur dégagées dans la formation de leurs oxydes, on voit encore dans le tableau suivant, dû à Thomsen que ces métaux se groupent dans le même ordre :

		Solide
MnO	hydraté	47°,4
FeO	—	34°,5
CoO	—	32°,
NiO	—	30°,7.

Les quantités de chaleur dégagées dans la formation des chlorures, des bromures et des iodures, conduisent aux mêmes résultats :

	Solide	Dissous
MnCl	56	64
FeCl	41	50
CoCl	38,2	47,4
NiCl	37,3	46,8.

[Thomsen et Berthelot. — Berthelot. *Essai de mécanique chimique fondé sur la thermochimie*, t. I, p. 378.]

Il en est de même pour la formation des sulfures :

Sulfure de	manganèse	solide	+ 22,6 (Berthelot,
—	for	—	+ 11,9 (Berthelot)
—	cobalt	—	+ 10,9 (Thomsen)
—	nickel	—	+ 9,7 (Thomsen).

Nous ne prétendons pas appuyer l'ordre dans lequel nous classons ces métaux seulement sur les quantités de chaleur dégagées par leurs combinaisons similaires, mais nous n'avons pu cependant nous empêcher de donner ces chiffres qui semblent apporter une nouvelle preuve à la thèse que nous soutenons.

Les propriétés générales de ces cinq métaux, celles de leurs composés, ainsi que les conditions thermiques de formation de leurs oxydes, sulfures, chlorures, bromures et iodures, nous conduiseut donc à les classer dans l'ordre suivant : chrome, manganèse, fer, cobalt et nickel.

ÉQUIVALENT DU CHROME

Berzélius avait déterminé l'équivalent du chrome, en pesant le chromate de plomb fourni par un poids donné d'azotate de plomb desséché, mis en présence d'une quantité indéterminée de chromate neutre de potasse. Ce savant a soustrait du poids du chromate de plomb obtenu, celui de l'oxyde de plomb et de l'oxygène contenu dans l'acide chromique, et la différence lui a fourni un chiffre duquel il a

(1) L'équivalent du nickel demeure donc représenté par le nombre 29,5. De plus, si mes expériences sont exactes, et j'ai porté sur ce point toute mon attention, les équivalents du cobalt et du nickel sont égaux [*Mémoire sur les équivalents des corps simples*, par J. Dumas. *Ann. de ch. et de ph.* (3), t. LV, p. 129].

déduit l'équivalent du chrome [*Théorie des proportions chimiques et table synoptique des poids atomiques*, par M. Berzélius, 2e édition, p. 104].

La méthode de Berzélius présentait plusieurs inconvénients. Outre qu'il faut éviter de déduire un nombre faible, de l'équivalent très élevé d'un autre composé, la difficulté d'obtenir l'azotate de plomb entièrement dépouillé d'eau rend incertaine la quantité d'oxyde de plomb contenue dans le chromate de cette base. De plus, l'état de neutralité du chromate de potasse est difficile à obtenir et à constater. Aussi Berzélius avait-il indiqué un nombre trop élevé 351,8 pour représenter l'équivalent du chrome.

M. Péligot a déduit cet équivalent de l'analyse de l'acétate de protoxyde de chrome, analyse faite avec le plus grand soin, et l'a regardé comme étant égal à 328 [Péligot. *Recherches sur le chrome*, 1844. *Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XII, p. 545].

Sur les conseils de Berzélius, Berlin reprit cette détermination de l'équivalent du chrome en changeant un poids donné de chromate d'argent en chlorure, et déterminant en même temps, la quantité de sesquioxyde de chrome obtenue par la réduction de l'acide chromique.

Berlin indiqua pour équivalent du chrome le chiffre 328,38; on peut donc dire que ses recherches sont venues confirmer celles de M. Péligot.

Si l'on prend l'équivalent par rapport à l'hydrogène, on aura donc, d'après les recherches de Berlin:

$$E = \frac{328,38}{12,5} = 26,27.$$

Et d'après celles de M. Péligot,

$$E = \frac{328}{12,5} = 26,24.$$

Le chiffre 26,25 peut donc être considéré comme représentant la moyenne de ces recherches.

En 1861, Kessler a indiqué comme équivalent du chrome le chiffre 26,15. Il était arrivé à ce résultat, en comparant les poids de bichromate et de chlorate de potasse nécessaires pour transformer l'acide arsénieux en acide arsénique, et le protochlorure de fer en sesquichlorure.

A la même époque Siewert avait obtenu le nombre 26,047 en dosant le chlore d'un poids connu de sesquichlorure de chrome sublimé.

Enfin, M. Baubigny vient de reprendre cette question, et il a déterminé avec beaucoup de soins l'équivalent du chrome par la calcination du sulfate de sesquioxyde de chrome pur à la température de fusion de l'or. M. Baubigny indique comme équivalent du chrome le chiffre 26,081 si l'équivalent de soufre est 16 et 26,116 dans le cas où S = 16,037 [*Détermination de l'équivalent du chrome à l'aide de son sulfate de sesquioxyde*. Baubigny. *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 146, 1884].

COMBINAISONS DU CHROME AVEC LES MÉTAUX

ALLIAGE DE CHROME ET D'ALUMINIUM

Cet alliage a été obtenu à l'état cristallisé par Wœhler [*Ann. de ch. et de ph.* (3), t. LIII, p. 418].

Pour le préparer, on fait un mélange de 1 partie de chlorure de potassium et de 2 parties de sesquichlorure de chrome, que l'on chauffe avec la moitié de son poids d'aluminium dans un creuset de porcelaine.

D'après la formule que nous donnerons plus loin, il faudrait employer 4 parties et demie de sel pour 1 partie d'aluminium ; mais il semble nécessaire d'employer un certain excès d'aluminium pour obtenir des cristaux. On prend donc 2 de sel pour 1 d'aluminium, on porte ensuite le creuset au rouge de manière que la masse fonde uniformément, on laisse refroidir et l'on traite par l'eau pour enlever les matières solubles.

L'alliage reste sous forme d'une masse métallique grise, peu agrégée et formée de fines aiguilles cristallines entrelacées. Pour enlever l'aluminium en excès, on chauffe le composé avec de la lessive de soude jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène, ce qui demande un temps assez long. On lave ensuite la poudre cristalline et on la dessèche. Tantôt on obtient, même en opérant sur de petites quantités, de très beaux cristaux déterminables à l'œil nu, tantôt seulement une poudre cristalline.

Les cristaux possèdent la couleur de l'étain et sont doués d'un très grand éclat. Ils constituent en partie des tables carrées, en partie des prismes droits à quatre pans surmontés de bases perpendiculaires.

Chauffés dans l'air au rouge, ces cristaux prennent les teintes irisées de l'acier, sans cependant s'oxyder davantage. Ils ne sont attaqués ni par la dissolution de soude, ni par l'acide nitrique concentré. L'acide chlorhydrique, au contraire, les dissout facilement en prenant une couleur verte et en donnant naissance à un dégagement d'hydrogène.

Cet alliage d'aluminium et de chrome décompose facilement au rouge sombre le gaz acide chlorhydrique sec en produisant du chlorure de silicium, du protochlorure de chrome et du chlorure d'aluminium qui se sublime.

La manière dont ce corps se comporte avec l'acide sulfurique concentré est assez curieuse. Lorsqu'on le chauffe avec cet acide, il s'oxyde en produisant une masse verte sans donner lieu à un dégagement d'acide sulfureux, mais bien en produisant une vive effervescence d'hydrogène et un dépôt de soufre. Les choses se passent vraisemblablement de la manière suivante : il se produit d'abord de l'acide sulfureux, mais une partie de cet acide, comme cela arrive avec le cuivre, par exemple, se combine avec une autre quantité de métal pour former un sulfate et un sulfure ; ce dernier produit avec l'eau de l'acide sulfurique et de l'hydrogène sulfuré, mais ce gaz ne se dégage pas à cet état parce qu'il se décompose en eau

et en soufre au contact de l'acide sulfureux restant. En même temps, ce doit être une conséquence de la constitution de cet alliage qu'il décompose l'eau et mette de l'hydrogène en liberté.

Ce composé est très difficilement fusible : il fond moins facilement que le nickel. Il donne, après fusion, des masses métalliques très dures, cassantes, et d'une densité de 4,9. L'alliage fondu n'est pas attaqué par une solution chaude de soude, mais dans le cas où il renferme de l'aluminium, ce qui augmente à peine sa fusibilité, il dégage de l'hydrogène.

L'analyse de différents échantillons n'a pas fourni à Wœhler des résultats d'une concordance complète. Il donne comme exemple les analyses suivantes :

	I	II
Chrome.	63,00	63,05
Aluminium.	29,08	27,71
Silicium.	4,37	5,03
Fer.	3,30	2,61
	99,75	98,40

La teneur en silicium et en fer provient des impuretés de l'aluminium employé ; les proportions de ces corps sont augmentées relativement, parce qu'une partie de l'aluminium est entraînée à l'état de chlorure.

Les quantités de silicium et de fer sont trop considérables pour que l'on puisse tirer des nombres rapportés plus haut, une formule qui représente exactement la combinaison de cet alliage. Si l'on retranche comme étant accidentels le fer et le silicium, le chrome et l'aluminium restent dans le rapport centésimal de 68,4 à 31,6. Le composé AlCr exigerait 66,08 de chrome et 32,92 d'aluminium.

ALLIAGES DE CHROME ET DE FER (1)

« La découverte des alliages de chrome et de fer est due à Berthier qui, dès 1820, publiait dans les *Annales* un important mémoire sur ce sujet [*Ann. de ch. et de ph.* (2), t. XVII].

Voici les résultats auxquels Berthier était arrivé : « En chauffant très fortement dans un creuset brasqué un mélange en proportion quelconque d'oxyde de chrome et d'oxyde de fer, ces oxydes sont complètement réduits et l'on obtient des combinaisons parfaitement homogènes des deux métaux. Ces alliages sont, en général, durs, cassants, cristallins, d'un gris plus blanc que le fer, et très éclatants ; moins fusibles, beaucoup moins magnétiques et bien moins attaquables par les acides que ce métal ; ces propriétés sont d'autant plus prononcées que l'alliage renferme plus de chrome. Un alliage résultant de la réduction de 5 grammes de sesquioxyde de fer et de 5 grammes de sesquioxyde de chrome a donné un culot bien arrondi,

(1) Ce chapitre est entièrement extrait de l'important mémoire de M. Boussingault sur les aciers chromés. Cette question a été si brillamment exposée par ce savant que le mieux, pensons-nous, était de le citer textuellement [*Sur la production, la constitution et les propriétés des aciers chromés*, par M. Boussingault. *Ann. de ch. et de ph.* (5), t. XV, p.91].

rempli de grosses bulles tapissées de cristaux prismatiques allongés et entrecroisés. La cassure présentait une texture cristalline. Sa couleur était plus blanche, et sa dureté telle qu'il rayait le verre aussi profondément qu'aurait pu le faire le diamant. Il s'est trouvé si fragile qu'on a pu le réduire en poudre dans un mortier d'agate : sa poussière a conservé l'éclat métallique. Les acides très forts et même l'eau régale bouillante ne l'ont attaqué que très peu. Il a fallu, pour l'analyser, le chauffer au creuset d'argent avec du nitre... Si l'alliage de fer et de chrome peut être de quelque utilité dans les arts, on l'obtiendra avec beaucoup d'économie en substituant le fer chromé à l'oxyde de chrome pur. »

Les essais tentés par Berthier pour obtenir cet alliage, par cette voie, offrirent de sérieuses difficultés, dues à ce qu'il entre dans la constitution des minerais de l'alumine, de la magnésie, de la silice et autres matières terreuses appartenant à la gangue, ainsi qu'on peut s'en convaincre en consultant les analyses de M. Clouet réunies dans ce tableau.

MINERAIS.	SILICE.	ALUMINE.	MAGNÉSIE.	PROTOXYDE de fer.	SESQUIOXYDE de chrome.	TOTAL.
Ile-à-Vache (grains octaèdres).	0,00	0,00	0,00	48,46	51,53	100,00
Baltimore (en roche).	5,20	3,40	4,09	42,31	45,00	100,00
Christiania (en grains).	4,20	4,80	13,23	37,77	40,00	100,00
Var (en roche).	2,53	13,15	12,53	34,79	37,00	100,00
Hongrie (en roche).	7,30	16,77	14,85	29,60	31,48	100,00
Ekatérinbourg (Oural).	7,07	6,77	13,40	23,27	49,49	100,00
Orenbourg (Russie).	3,05	8,05	10,98	24,92	53,00	100,00
Kavahissac (Asie Mineure). . .	2,15	7,62	12,31	24,92	53,00	100,00
Drontheim (Norvège).	5,00	12,00	21,28	19,72	42,00	100,00
Styrie.	2,50	8,00	11,58	24,92	53,00	100,00
Wiatka (Russie).	2,20	10,00	11,62	18,18	58,00	100,00
Alt Orsowa (Banat).	5,26	12,60	15,09	18,33	48,72	100,00
Minerai de l'Inde.	1,50	9,30	6,00	35,70	47,50	100,00
Californie.	5,48	13,60	14,88	23,84	42,20	100,00
Iles Shetland.	6,10	7,47	17,30	24,93	44,20	100,00
Australie.	8,00	18,00	17,40	23,40	33,20	100,00

La présence de terres aussi réfractaires que le sont la magnésie et l'alumine explique pourquoi la réduction du fer chromé ne saurait avoir lieu sans l'intervention de fondants.

Berthier ayant cherché quelle était la nature des agents à faire intervenir, afin d'obtenir d'un minerai le plus fort rendement en alliage, fut conduit à reconnaître l'utilité du borax. Il constata, en outre, que les fondants siliceux ont l'inconvénient de s'opposer à la réduction des oxydes qu'ils retiennent en combinaison. Berthier termine en disant :

« Si je me suis beaucoup étendu sur la manière de préparer économiquement les alliages de fer et de chrome, ce n'est pas que je croie que ces alliages puissent être par eux-mêmes d'une grande utilité, mais parce qu'il est probable qu'on s'en servira pour introduire le chrome dans l'acier fondu. »

Les vues de Berthier se sont complètement réalisées : aussi doit-on considérer cet ingénieur comme l'inventeur de l'acier chromé et du fer chromé.

Berthier fit, en effet, deux aciers chromés fondus, l'un contenant 0,010 de

chrome, l'autre 0,015. Ces aciers se forgèrent très bien ; on en fit un couteau et un rasoir : les deux lames étaient très bonnes. Leur tranchant parut dur et solide, mais ce que les lames eurent de remarquable, c'est le beau damassé qu'elles prirent lorsqu'on les eût frottées avec l'acide sulfurique. Il y avait donc lieu de croire que l'acier chromé serait propre à faire des lames de sabre damassées, solides, dures, d'un bel effet, et des instruments de coutellerie fine.

Berthier prépara ce produit en fondant l'acier fondu de première qualité, cassé en très petits morceaux, avec un alliage de fer et de chrome et il émit cette opinion qu'en opérant en grand, il y aurait lieu de substituer l'acier cémenté à l'acier fondu. Il ne croyait pas qu'il fût possible de remplacer avantageusement dans ces opérations l'alliage du chrome par du minerai de chrome mêlé de charbon, parce qu'il arriverait probablement que le verre terreux qu'on serait obligé de mettre dans les creusets pour préserver l'acier du contact de l'air, dissoudrait la plus grande partie du minerai et en empêcherait la réduction.

Ce ne fut que longtemps après la publication du mémoire Berthier que les résultats industriels vinrent confirmer ses recherches scientifiques.

Avant l'année 1867, dans la province d'Antioquia (Amérique méridionale), une compagnie monta une forge dans les environs de Médellin, où l'on traitait un minerai brun ayant l'aspect d'une hématite. Des ouvriers francs-comtois exécutaient les travaux. La fonte que l'on retirait était surtout employée à faire des têtes de bocard pour pulvériser des quartz aurifères ; par sa dureté exceptionnelle, elle convenait parfaitement à cet usage, et, malgré son prix élevé, elle était fort recherchée. Sa qualité tenait à la présence du chrome, que M. Boussingault s'explique très bien, ayant reconnu, durant son séjour dans la province d'Antioquia, que le minerai de chrome existe en abondance dans le terrain sur lequel l'usine avait été construite, à ce point que les pierres formant les murs d'angle des maisons étaient construits en minerai de chrome. La fonte de Médellin, examinée dans le laboratoire de M. Boussingault, était blanche, à larges facettes, offrant tous les caractères d'un spiegeleisen. Voici les résultats des analyses :

Chrome.	1,95	2,80	3,80
Carbone combiné.	4,40	—	—
Graphite.	0,00	—	—
Silicium.	0,75	—	—
Phosphore.	0,07	—	—
Soufre.	traces	—	—
Arsenic.	0,00	—	—
Azote.	0,01	—	—
Vanadium.	traces	—	—
Manganèse.	0,84	—	—
Fer.	92,50	—	—
	100,52		

En 1869 on fabriqua de l'acier chromé et du ferrochrome à Brooklyn, dans l'État de New-York. Ces produits sont obtenus aujourd'hui dans l'État de Pensylvanie.

L'acier, quelle qu'en soit l'origine, reçoit, pour être chromé, un alliage de chrome et de fer (ferrochrome) de composition déterminée et dont la dose dépend de la teneur en chrome qu'il s'agit de donner à l'acier. L'industrie de l'acier chromé est

donc basée sur deux opérations distinctes, la préparation du ferrochrome, l'addition de cet alliage à l'acier.

On prépare le ferrochrome en mêlant le minerai de chrome, réduit en poudre fine, avec 6 à 8 pour 100 de charbon de bois ou d'anthracite pure, et une certaine quantité de fondants, dans laquelle il entrerait du fluorure de calcium ou de sodium additionné de chaux, ou bien de borax avec un carbonate alcalin.

En fondant à une très haute température dans des creusets de graphite, on obtient un régule rassemblé sous la scorie. Les fondants ayant surtout pour objet de déterminer la fusion de la gangue, leur nature doit nécessairement varier suivant les substances terreuses que contiennent les minerais. A Brooklyn, en réduisant le minerai de chrome de Hoboken et de Newhaven, associé à la serpentine, on a fabriqué des ferrochromes contenant de 21 à 46 pour 100 de chrome métallique. Quand les minerais sont d'une richesse exceptionnelle, l'alliage renferme jusqu'à 60 et même 70 pour 100 de chrome ; mais il est difficile et peu avantageux de former des produits d'une telle richesse, parce qu'il se produit fréquemment des trouées dans les creusets. On facilite singulièrement la réduction des minerais chromés en ajoutant au mélange, tantôt de l'oxyde de fer, tantôt de la fonte en nature. Ces ferrochromes, ainsi fabriqués, sont nécessairement moins riches en chrome.

Le Tasmanian Iron and C° aurait obtenu au haut fourneau des fontes renfermant de 6 à 7 pour 100 de chrome. Une de ces fontes contenait :

Carbone	4,42
Silicium	1,52
Phosphore	0,10
Chrome	7,05
Fer	86,56
Manganèse	0,14
Cuivre	traces
	99,79

Observations faites dans l'usine Jacob Holtzer d'Unieux, sur le ferrochrome et l'acier chromé. — Cette fabrication fut introduite en 1875, dans l'usine Jacob Holtzer, par l'initiative de M. Brüstlein. M. Boussingault résume ainsi les faits les plus saillants recueillis par cet habile ingénieur.

Les minerais de chrome exigent, pour être réduits, de manière à donner un culot métallique, une température beaucoup plus élevée que celle qui est nécessaire pour la réduction des minerais de fer. Le minerai de chrome dont on disposait avait pour composition moyenne :

Sesquioxyde de chrome.	0,394	Chrome.	0,271
Protoxyde de fer.	0,180	Fer.	0,140
Alumine.	0,276		
Magnésie.	0,116		
Silice.	0,030		
	0,996.		

Suivant les prescriptions de Berthier, la nature des fondants que l'on fait intervenir doit nécessairement varier avec la constitution des minerais.

Dans l'usine Jacob Holtzer, les fondants employés ont été, soit le verre à bou-

teille, soit la chaux, soit le carbonate de soude, soit le fluorure de calcium ; mais on reconnut bientôt que les agents qui, sous le moindre volume, déterminaient la fusion du minerai et la réduction des métaux, étaient aussi ceux qui attaquaient le plus énergiquement les creusets, qu'on ne brasquait pas, pour ne pas en diminuer la capacité.

Le charbon réducteur était préalablement mélangé au minerai. La chaux seule, mêlée à ce combustible, produisit les meilleurs rendements en ferrochrome. Malheureusement, ce mélange attaquait les creusets, en les coupant au-dessus du métal fondu, quand on ne les retirait pas du fourneau à un moment qu'il n'était pas facile de saisir.

L'addition de fer ou d'oxyde des battitures, ainsi que l'avait indiqué Berthier, facilitait l'opération en donnant naissance à un alliage plus fusible, mais nécessairement moins chromé. Après bien des tentatives, on obtint une production satisfaisante de ferrochrome : ce fut quand la scorie ne contint plus d'oxyde de chrome. La réduction était alors parfaite, mais cette scorie était quelquefois surmontée d'une sorte d'éponge formée de globules métalliques, ce qui nécessitait un broyage et une lévigation. En réunissant ces globules au culot, on approchait du rendement théorique. En augmentant la proportion de fer ou d'oxyde des battitures, la scorie n'est plus couverte de globules, mais on obtenait nécessairement un ferrochrome moins riche en chrome.

Ferrochrome. — Cet alliage présente des caractères assez différents suivant sa teneur en chrome et en carbone. Voici ces caractères, d'après M. Brüstlein :

Une fonte chromée ne contenant pas au delà de 15 pour 100 de chrome est dure, assez tenace ; sa cassure, légèrement lamellaire, présente une teinte blanche ayant un reflet soyeux.

Quand la teneur en chrome atteint 25 à 30 pour 100, l'alliage présente des aiguilles disséminées dans toute la masse. La fonte est blanche et brillante. A mesure que la richesse en chrome est plus grande, les aiguilles, dans un alliage bien fondu, deviennent plus courtes, plus déliées, la fonte plus fragile ; lorsque la teneur en chrome dépasse 68 pour 100, l'alliage est difficilement fusible aux plus hautes températures du four à vent.

Ce qui précède s'applique à des fontes chromées saturées de carbone. Quand cette fonte n'en est pas saturée, la structure en aiguilles ne se manifeste que pour des teneurs plus élevées en chrome, la cassure a une teinte moins blanche. Par exemple, une fonte de 25 ou 30 pour 100 de chrome et à 0,025 et 0,030 de carbone conserve la structure lamellaire d'une fonte blanche carburée, dans laquelle il entre 12 à 15 pour 100 de chrome. A mesure que la carburation s'élève, on voit, dans la cassure de l'alliage, des aiguilles blanches brillantes de plus en plus nombreuses. Le carbone influe donc sur la structure cristalline des ferrochromes.

La fonte chromée, riche en chrome, agit moins sur l'aiguille aimantée sans que l'action magnétique disparaisse complètement, ainsi qu'il advient aux ferromanganèses ; un ferrochome à 67 pour 100 est encore attirable à l'aimant. On donne ici la composition de quelques ferrochromes :

	Chrome.	Carbone combiné.	Graphite.	Manganèse.	Soufre.
I.	36,22	»	»	»	»
II.	19,80	3,80	0,00	0.35	»
III.	67,15	5,40	0,00	»	0,30
IV.	48,70	»	»	»	»

M. Brüstlein a comparé certains caractères propres aux scories formées dans la fusion des ferrochromes, et qu'il est bon de connaître. La surface d'une scorie chromée en fusion se recouvre, aussitôt qu'elle est exposée à l'air, d'une pellicule prenant après le refroidissement une teinte brune formant un contraste avec la couleur très foncée de la masse. C'est que, probablement à la surface de la scorie, il commence à se former des chromates. Cet effet se manifeste sur une scorie provenant d'un alliage ne renfermant même que 0,01 de chrome. Ce serait donc un caractère spécifique.

La scorie, formée au contact d'un alliage de chrome en fusion, ou lors de la réduction des minerais de chrome, est souvent violette par transparence. On n'observe pas cette coloration violette dans la scorie des aciers qui contiennent du manganèse, quand elle ne renferme pas de chrome.

Acier chromé. — Le chrome, ajouté aux aciers, leur communique de remarquables propriétés. Leur limite d'élasticité s'élève, c'est-à-dire que ces aciers ne commencent à se déformer que sous des charges beaucoup plus fortes que l'acier sans chrome. La charge à la limite d'élasticité peut être presque doublée. La charge à la rupture est aussi considérablement accrue. La résistance au choc est également plus grande dans les aciers chromés.

Voici quelques expériences faites par M. Brüstlein dans l'usine Jacob Holtzer.

I. Un acier contenant : chrome, 0,022, carbone, 0,006, avait à la limite d'élasticité 45 à 50 kilogrammes de charge par millimètre carré de section, 70 à 75 kilogrammes de charge à la rupture, 18 à 20 pour 100 d'allongement et une striction, telle au point de rupture, que la section était moindre que le tiers de la section initiale.

La cassure était tout à nerf. La résistance au choc fut plus grande que celle présentée par un acier doux exempt de chrome.

Ce même acier chromé trempé à l'huile, quand il eut été chauffé au rouge-cerise clair, a pu soutenir, avant d'être rompu, une charge de 140 kilogrammes par millimètre carré ; la charge élastique se confondant, dans ce cas, avec la charge de rupture, l'allongement a été de 3 pour 100.

Après la trempe à l'huile, l'acier, recuit au rouge très obscur, a été rompu sous une charge de 110 à 120 kilogrammes par millimètre carré de section ; la charge élastique fut très voisine de la charge de rupture et la cassure tout à nerf.

II. Acier contenant : chrome, 0,012, carbone, 0,0034, a donné 35 à 40 kilogrammes de charge à limite d'élasticité, 60 kilogrammes à la rupture avec 21 pour 100 d'allongement. Trempé à l'huile, la rupture a eu lieu avec une charge de 100 kilogrammes et 7 pour 100 d'allongement. La cassure était toute à nerf.

III. Acier contenant : chrome, 0,040, carbone, 0,011, a donné avant la trempe 115 kilogrammes par millimètre carré de section, avec 7 1/2 pour 100 d'allongement. La limite d'élasticité fut insaisissable tant elle était rapprochée de la

rupture. Cassure toute à nerf. (Les essais à la traction ont été faits sur des éprouvettes cylindriques de 13mm,8 de diamètre, ayant une longueur de 100 millimètres entre les points de rupture.) Après la trempe à l'huile, cet acier a pris une telle dureté que les éprouvettes cassaient à la tête.

Des tôles en acier chromé, fabriquées dans l'usine Jacob Holtzer, ont résisté d'une manière remarquable à l'action des projectiles.

Des tôles dans lesquelles il entrait : chrome, 0,022, carbone, 0,006, dont l'épaisseur était de 0m,0035, trempées à l'huile, ont reçu à la distance de 40 mètres une balle sortie d'un chassepot d'ordonnance : la plaque ne s'est infléchie que de 6 millimètres au point d'impart. Il est douteux, fait remarquer M. Brüstlein, qu'avec d'autres aciers on ait jamais obtenu un pareil résultat. Aucune de ces tôles chromées soumises aux essais n'a criqué ; ce sont celles qui avaient été trempées à l'huile sans recuit qui se sont le mieux comportées.

M. Boussingault joint ici des essais divers faits sur des échantillons d'acier au chrome, provenant de l'usine Jacob Holtzer, mais exécutés à la fonderie de Nevers par le capitaine Barbier, sous la direction du colonel Maillard en 1877.

Les essais ont porté :

1° Sur un canon de 90 millimètres du poids de 375 kilogrammes, trempé à l'huile au jaune et recuit au rouge. Ce canon a été pris dans un lingot de 1 500 à 1 600 kilogrammes. Deux barreaux cylindriques et un barreau carré ont été détachés de la troisième rondelle arrière et deux autres barreaux cylindriques de la troisième rondelle avant ;

2° Sur une barre octogonale de 22 millimètres de diamètre de cercle et de 1 mètre de longueur. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-après.

« On voit, d'après ce tableau, que la limite élastique et la résistance à la rupture des barreaux cylindriques, pris à l'arrière et à l'avant du canon, sont très élevées comparativement à celles demandées dans les cahiers des charges de la marine ; l'allongement après la rupture varie entre 12 et 15 pour 100 ; sauf le deuxième barreau avant, qui avait un défaut de peu d'importance, tous les autres en étaient exempts.

« L'égalité de limite élastique et de résistance à la rupture des barreaux avant et arrière indique un métal d'une homogénéité parfaite.

« Le barreau carré, soumis à l'épreuve du choc du boulet de 18 kilogrammes avec une hauteur de chute croissant de 5 en 5 centimètres, à partir de 1 mètre de hauteur, a donné une flèche de 25 millimètres à une hauteur de 3 mètres, sans se rompre ni sans toucher l'enclume.

La forme de ce barreau ne permettant pas de le redresser en le retournant sur les couteaux de l'enclume, on l'a redressé d'un seul coup sous le marteau-pilon du poids de 2 000 kilogrammes tombant de 1 mètre de hauteur. Après cette épreuve, il ne présentait ni crique ni autre défaut. Ce barreau, soumis de nouveau à la même épreuve du choc, ne s'est rompu qu'à une hauteur de 1m,55.

La cassure était très nette et le métal ne présentait aucun défaut.

« La barre octogonale a été divisée en cinq parties égales. Pour en détacher la première partie, on a fait une entaille de 2 millimètres de profondeur avec une tranche, et l'on a essayé de casser la barre en la courbant sur une enclume avec un

DÉSIGNATION.		TEMPÉRATURE.	DIAMÈTRE Avant l'épreuve.	Après l'épreuve.	CHARGE par millimètre carré correspondant à la limite d'élasticité.	qui a produit la rupture.	ALLONGEMENT Avant la rupture.	Après la rupture.	RAPPORT des SECTIONS.	ÉPREUVES au CHOC.	OBSERVATIONS.
					kilog	kilog.					
Canon de 90 millimètres en acier au chrome..	Barreau cylindrique.	jaune	13,90	10,00	44,55	80,24	93,53	152,22	0,518	»	
	—	—	14,20	10,40	46,47	80,84	»	157,00	0,557	»	
Coulé au creuset. . . .	Barreau carré.	jaune									
3e rondelle.										5m,00 flèche 25mm.	non cassé, non touché redressé au marteau pilon.
										0mm.	
Arrière.										1m,55 flèche 75mm.	cassé.
3e rondelle avant. . . .	Barreau cylindrique.	jaune	14,00	10,70	47,88	83,27	»	126,66	0,585	»	
			14,20	13,20	46,47	81,25	»	83,33	0,865	»	petite soufflure.
Barre octogonale de 22 millimètres en acier doux au chrome coulé au creuset.	Barreau cylindrique.	non trempé	14,15	10,00	60,12	76,42	38,20	150,00	0,500	»	
		jaune	14,15	14,00	»	134,50	21,20	12,00	0,980	»	rupture au collet droit.
		cerise clair	14,15	13,70	»	142,66	30,00	20,00	0,938	»	
		cerise	14,15	8,60	43,81	73,57	101,50	140,00	0,370	»	
		sombre	14,15	8,60	38,72	70,31	80,90	172,00	0,370	»	

marteau de forgeron du poids de 5 kilogrammes. La barre s'est ployée sans se rompre et sans présenter aucune crique à l'entaille.

« On l'a ensuite portée dans un gros étau de forge en la disposant de manière que l'entaille fût placée à 2 millimètres au-dessus des mâchoires, et l'on a frappé sur l'extrémité de la barre. Au vingtième coup de marteau la barre s'est rompue. La courbure était de 60 degrés environ.

« La cassure indiquait un métal nerveux et très résistant.

« On a pu en tirer cinq barreaux cylindriques qui ont été trempés à des températures différentes et soumis à la traction.

« Le premier barreau non trempé a donné 60 kilogrammes de limite élastique, 76 de résistance à la charge de rupture, et 15 pour 100 d'allongement; on a remarqué que cet allongement ne s'est produit que sous les dernières charges.

« Le deuxième et le troisième trempés : l'un au jaune, l'autre au cerise clair, ont donné des charges de 134 à 142 kilogrammes et un allongement très faible.

« Cet acier est susceptible d'acquérir, par la trempe à une haute température, une résistance qu'aucun acier n'a encore atteinte jusqu'à ce jour.

« La limite élastique n'a pu être déterminée ni par l'observation du manomètre, ni au moyen des courbes des allongements en fonction des charges.

« Le quatrième et le cinquième, trempés au rouge cerise et au rouge sombre, ont donné des résultats analogues à ceux des bons aciers à canon.

« Les cassures des cinq barreaux ont été très nettes et n'ont présenté aucun défaut.

« En résumé, l'acier chromé coulé au creuset, trempé au jaune et recuit, du canon de 90 millimètres étant très homogène, possédant une résistance considérable au choc et les autres qualités des meilleurs aciers à canons, pourrait être employé à la fabrication des canons de la marine si son prix de revient n'est pas trop élevé, et si l'on peut obtenir le même degré d'homogénéité, en opérant sur de grandes masses.

« L'acier de la barre octogonale, grâce à sa souplesse, comparable à celle du fer doux, et à sa limite d'élasticité très élevée lorsqu'il est employé non trempé, à sa grande résistance lorsqu'il est trempé au rouge cerise clair, peut fournir une excellente matière pour la fabrication des projectiles de rupture et peut-être pour celles des plaques de blindage. »

Deux autres échantillons d'aciers chromés, fabriqués à Unieux, ont été essayés à la fonderie de Nevers : l'acier était forgé en barreaux de 14 millimètres de diamètre.

	N° 1	N° 2
Charge à la limite d'élasticité.	74,41 kg.	68,69 kg.
Charge a la rupture.	120,56	124,90
Allongement pour 100 après rupture.	3,4	7,5

Au tour, à l'ajustage, à teneur égale en carbone, les aciers chromés sont plus durs à travailler que les aciers sans chrome.

Avec 0,020 à 0,040 et 0,012 à 0,014 de carbone, un acier, alors même qu'il a été recuit, est d'une telle dureté, qu'il est presque impossible d'y percer un trou avec une mèche en acier à outil ordinaire. Ces aciers, avant la trempe, sont assez tenaces

pour qu'il devienne difficile d'en briser une barre en tronçons, les tranches d'acier trempé avec lesquelles on veut l'entailler refoulent. On a fabriqué, avec ces aciers non trempés, des lames de couteaux de bon usage. Par la trempe, la dureté devient excessive, aussi les lames sont-elles sujettes à s'ébrécher, à casser.

M. Brüstlein a recueilli dans l'usine Jacob Holtzer des observations intéressantes sur la trempe des aciers chromés.

Trempés au rouge-cerise, à l'eau, ils acquièrent un grain d'une finesse extraordinaire. Quand ces aciers ont une forte teneur en chrome et en carbone, on ne voit réellement plus de grain, la cassure est comme vitreuse.

Avec une teneur de 0,020 à 0,040 de chrome et de 0,009 à 0,012 de carbone, ils prennent le même grain que par la trempe à l'huile ; en les chauffant un peu plus qu'on ne le fait pour la trempe à l'eau, ces aciers deviennent, après la trempe à l'huile, assez durs pour rayer le verre.

Si, pour les tremper, on chauffe ces aciers au-delà du point développant la cassure vitreuse, ils acquièrent un grain très fin analogue à celui de la porcelaine. Si, avant de les tremper, on les porte à une température encore plus élevée, l'acier donne des outils qui s'ébrèchent. Enfin, si l'on maintient l'acier chromé pendant quelque temps au feu jaune oxydant, la cassure présente des facettes blanches très brillantes, de près d'un demi-millimètre carré de surface ; l'acier n'a plus de corps, il est brûlé.

Les aciers chromés présentent cette particularité de ne pas décaper par la trempe à l'eau ; l'oxyde, formé pendant la chauffe, reste adhérent, de sorte que, pour les faire recuire (en termes d'atelier revenir), on est obligé de les décaper à la lime ou sur un grès pour juger la teinte du recuit.

Des essais faits à l'usine Jacob Holtzer montrent, ainsi qu'on l'a déjà dit, que le chrome ne saurait remplacer le carbone dans l'acier ; en d'autres termes, qu'un acier chromé est nécessairement carburé ; mais il a été reconnu cependant que le chrome communique une certaine dureté au fer, sans lui donner sa propriété d'acquérir de l'élasticité par la trempe.

L'acier, en général, est, par lui-même, cristallin et le chrome qu'on y ajoute a pour effet de rendre les cristaux plus fins qu'ils ne le sont dans un acier ordinaire de même teneur en carbone.

Selon M. Brüstlein, ce serait principalement à la ténuité de leur grain, que les aciers chromés devraient une tenacité qui se maintient dans toutes les phases des opérations auxquelles on les soumet. Cette particularité se manifeste aussi dans la cémentation : les aciers fondus ordinaires, cémentés dans les fours, acquièrent de larges facettes, tandis que les aciers chromés fondus et cémentés n'en ont que de petites.

Si les aciers chromés sont doués de qualités qui les feront apprécier pour de nombreux usages, et l'on doit citer celle de se laisser ployer et de supporter les chocs mieux qu'un acier doux non chromé, tout en ayant des résistances à la tractiou aussi élevées que les aciers durs, il faut avouer cependant que leur fabrication présente d'assez grandes difficultés. On se bornera à les indiquer sommairement.

L'introduction du chrome dans l'acier force de recourir à une température très élevée pour opérer la fusion, et, durant le coulage, aussitôt que par le refroidissement la matière fondue passe du blanc vif au blanc jaunâtre, elle prend une consis-

tance pâteuse, en un mot, l'acier chromé se fige avec une rapidité incomparablement plus grande que les autres aciers. En outre, et c'est là un grave inconvénient pour le métal chromé, c'est que par l'action de l'air, il s'oxyde et se recouvre d'une pellicule renfermant du sesquioxyde de chrome, substance des plus réfractaires, non scorifiable, de sorte qu'il est à peu près impossible qu'il n'en reste pas d'interposé dans l'acier. M. Brüstlein fait remarquer que cette circonstance, jointe à un retrait considérable, crée des difficultés que ne présentent pas les aciers ordinaires, difficultés qui augmentent encore avec les dimensions des lingots à couler. A cause de cette formation du sesquioxyde de chrome, il est probable qu'on ne pourra pas songer à traiter des fontes chromées comme les fontes ordinaires au four à puddler : la loupe ne se souderait pas à cause du sesquioxyde de chrome très adhérent au métal et qui reste interposé. Enfin, si les aciers chromés peu carburés, alors même qu'il y entre 2 pour 100 de chrome, s'étirent et se forgent bien aux températures auxquelles on étire et on forge les aciers doux, il arrive qu'à mesure qu'augmente la proportion de carbone et de chrome, le chauffage et le travail à la forge exigent plus de ménagements, parce que cet acier prend alors facilement l'état cristallin caractérisant l'acier surchauffé.

Dans une grande masse d'alliage de fer et de chrome, il se manifeste, lors du refroidissement, une sorte de départ, indiqué par l'apparition d'aiguilles plus ou moins développées. En fait, l'alliage, bien avant d'être refroidi, n'a plus l'homogénéité de constitution qu'il avait alors qu'il était en fusion. Les cristaux formés sont d'autant plus développés que la masse fondue contient moins de chrome ; tout au contraire, dans les alliages riches en chrome, les cristaux, étant comme gênés dans leur développement, sont en très petites aiguilles donnant au métal un aspect éminemment cristallin.

M. Brüstlein a assisté à une formation instantanée des aiguilles dont il vient d'être question. Du ferrochrome en fusion étant tombé par mégarde, à côté de la lingotière, sur une plaque de fonte, se consolida aussitôt en un amas d'aiguilles tellement ténues qu'elles ressemblaient à une touffe de cheveux.

Tels sont les faits les plus saillants du mémoire de M. Boussingault sur l'acier chromé. Ce savant a prouvé en outre, par ses recherches, que le chrome ne communique pas au fer les propriétés de l'acier, et il a donné, pour analyser les fontes chromées, une méthode d'analyse qui est un modèle de précision et d'exactitude.

Nous devons ajouter, à propos des remarques de M. Brüstlein sur l'alliage cristallisé de chrome et de fer, que M. Fremy en avait déjà indiqué l'existence à propos de sa préparation du chrome cristallisé [*Comptes rendus* de l'Académie des sciences, t. XLIV, p. 632, 1857].

En résumé, le chrome communique à l'acier une structure homogène, un grain très fin, une cassure extraordinairement lisse après trempé et une remarquable ténacité.

AMALGAME DE CHROME

Cet amalgame a été obtenu par M. Vincent, en faisant réagir l'amalgame de sodium sur une solution de sesquichlorure de chrome [C. W. Vincent. *Philosophical*

Magazine, t. XXIV, p. 328]. On obtient un amalgame plus riche en chrome, en remplaçant le sesquichlorure de chrome par une solution de protochlorure, et surtout de protoiodure de chrome [H. Moissan]. Pour être certain qu'il ne reste pas de sodium dans le produit obtenu, on maintient l'amalgame, pendant une heure environ, dans l'eau bouillante en agitant de loin en loin.

Cet amalgame est liquide; moins fluide que le mercure, il se recouvre à l'air d'une couche noire d'oxyde. Il se décompose lentement en présence de l'air sec, plus rapidement en présence de l'eau.

Chauffé à une température supérieure à 350 degrés dans un courant d'hydrogène, il laisse comme résidu du chrome métallique.

COMBINAISONS DU CHROME AVEC L'OXYGÈNE, LE SOUFRE ET LE SÉLÉNIUM

OXYDES DE CHROME

Le chrome fournit avec l'oxygène les composés suivants :

Protoxyde de chrome...	CrO
Oxyde salin..	Cr^3O^4
Sesquioxyde..	Cr^2O^3
Bioxyde.	CrO^2
Acide chromique.	CrO^3.

PROTOXYDE DE CHROME

Le protoxyde de chrome n'a pas encore été isolé. Lorsqu'on cherche à décomposer une solution de protochlorure de chrome par la potasse, il se dégage de l'oxygène et l'oxyde qui se forme a pour formule Cr^3O^4HO. L'oxydation du chrome porphyrisé dans un mélange maintenu à haute température d'hydrogène et d'une petite quantité de vapeur, fournit le sesquioxyde de chrome Cr^2O^3.

Bien que ce protoxyde n'ait pas encore été obtenu, on connaît maintenant un assez grand nombre de ses combinaisons salines. Nous exposerons leurs propriétés, à la suite des combinaisons binaires du chrome.

OXYDE MAGNÉTIQUE DE CHROME ANHYDRE

Neger ayant préparé l'oxyde de chrome cristallisé par la calcination de l'acide chlorochromique, et ayant détaché les couches cristallines des parois du tube à l'aide d'un couteau accidentellement aimanté, a observé que certaines parties de cet oxyde étaient magnétiques.

Wœhler a obtenu ce composé en détruisant l'acide chlorochromique par la chaleur à la température du rouge sombre; vers 1 000 degrés, il ne se forme que du sesquioxyde bien cristallisé mais non magnétique.

L'oxyde de chrome magnétique, obtenu par ce procédé, forme des croûtes non cristallines d'un noir mat. Il fournit une poussière noire, mais lorsqu'il est en couche mince, il est translucide et brun. Dans les mêmes conditions, le sesquioxyde de chrome est vert.

Cet oxyde magnétique est vivement attiré par l'aimant. Calciné à l'air, il devient verdâtre sans incandescence, et il perd alors 3,5 pour 100 de son poids. Il résulte de cette analyse que l'oxyde de chrome magnétique, obtenu dans ces conditions, ne correspond pas au composé Cr^3O^4 à l'état de pureté ainsi que le fait remarquer Wœhler [*Nachrichten von der G. A. Universität und der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Gottingen*, juillet 1859].

Enfin, nous devons ajouter que Bunsen a obtenu par voie électrolytique des poudres noires, insolubles dans les acides, dont la composition oscillait entre les formules

$$2(CrO),Cr^2O^3 \text{ et } 3(CrO),Cr^2O^3$$

[Bunsen. *Pogg. Ann.*, t. XCI, p. 619].

OXYDE MAGNÉTIQUE DE CHROME HYDRATÉ (Cr^3O^4,HO)

Lorsque l'on fait réagir à l'abri de l'air une solution bleue de protochlorure de chrome sur une solution de potasse, on voit apparaître un précipité brun foncé qui prend, peu de temps après, une teinte rougeâtre semblable à celle de l'hydrate de peroxyde de fer. Le précipité qui se produit d'abord, consiste sans doute en protoxyde de chrome hydraté correspondant au protochlorure. Mais cet oxyde, plus instable encore que le protochlorure, décompose l'eau à la température ordinaire, dégage de l'hydrogène, et donne naissance à un oxyde intermédiaire entre le protoxyde et le sesquioxyde.

Si l'on introduit, en effet, dans une cloche remplie de mercure, une dissolution de protochlorure de chrome, puis une dissolution de potasse, l'oxyde brun se produit et l'hydrogène de l'eau décomposée se réunit au sommet de la cloche. L'action décomposante de l'eau n'est complète qu'à 100 degrés. On lave ensuite plusieurs fois à l'eau bouillante et l'on dessèche dans le vide. On obtient, dans ces conditions, une poudre de couleur marron, peu attaquable par les acides. Chauffée, elle perd d'abord de l'eau; à une température plus élevée, elle entre subitement en incandescence et se transforme en sesquioxyde de chrome.

Cet oxyde magnétique de chrome hydraté a été découvert par M. Peligot. Ce savant en a établi la composition d'après laquelle sa formule est Cr^3O^4,HO [Peligot. *Ann. de ch. et de ph.*, t. XII (3), p. 539, 1844].

Calciné dans une atmosphère d'hydrogène, ce composé se transforme en sesquioxyde par suite de la décomposition de son eau d'hydratation.

SESQUIOXYDE DE CHROME ANHYDRE (Cr^2O^3)

Préparation. — On peut obtenir ce composé anhydre à l'état cristallisé :

1° En faisant passer des vapeurs d'acide chlorochromique dans un tube de porcelaine fortement chauffé [Wœhler].

$$2CrO^2Cl = Cr^2O^3 + O + Cl^2.$$

L'acide chlorochromique est placé dans une cornue à long col, communiquant avec un tube de porcelaine entouré d'un bon feu de coke. On distille lentement l'oxychlorure de chrome. Sa vapeur arrive dans la partie le plus chaude de l'appareil, se décompose, en fournissant du sesquioxyde de chrome et un mélange gazeux de chlore et d'hydrogène qui est conduit hors du laboratoire. Lorsque tout l'oxychlorure est distillé, on laisse refroidir l'appareil et l'on trouve l'intérieur du tube tapissé d'une couche noire, formée de cristaux dont les pointes sont saillantes, et parmi lesquels on en rencontre quelques-uns doués d'une grande régularité. Ces derniers sont d'autant plus nombreux que l'opération a été plus lente. Ces cristaux ont une couleur d'un vert foncé tirant sur le noir. Ils sont très brillants, sont aussi durs que le corindon avec lequel ils sont isomorphes et rayent le verre comme le diamant. Leur densité est 5,21. Ils laissent sur la porcelaine une trace verte.

2° M. Fremy a obtenu le sesquioxyde de chrome cristallisé en faisant passer un courant de chlore sur du chromate neutre de potasse chauffé au rouge.

$$2(KO,CrO^3) + 2Cl = Cr^2O^3 + 2KCl + 5O.$$

Cette opération est plus simple que celle de Wœhler, car elle ne nécessite pas la préparation préalable de l'oxychlorure de chrome. Le chromate de potasse est livré par le commerce dans un grand état de pureté.

L'opération se fait, soit dans une cornue en terre tubulée portée au rouge et contenant le chromate neutre de potasse, soit dans un tube de porcelaine. Le sesquioxyde de chrome cristallise sous l'influence du chlorure alcalin qui se produit dans la réaction. Si la température n'est pas très élevée, on obtient de larges lames transparentes, à reflets verdâtres; mais si la chaleur est plus grande, on obtient des cristaux de couleur foncée et aussi durs que ceux préparés par le procédé de Wœhler [Fremy. *Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XII, p. 458, 1844].

On peut préparer le sesquioxyde de chrome amorphe par un grand nombre de procédés.

1° Si l'on calcine par exemple le chromate mercureux, l'oxygène et la vapeur de mercure se dégagent, et il reste dans le creuset une poudre verte d'une belle nuance qui est de l'oxyde de chrome pur.

$$2(CrO^3Hg^2O) = Cr^2O^3 + 4Hg + 5O.$$

2° On peut aussi obtenir cet oxyde par le grillage des chlorures ou des sulfures

de chrome. Le sesquiséléniure de chrome fournit, par sa calcination à l'air, un sesquioxyde de chrome d'une très belle couleur verte.

3° L'oxyde que l'on emploie dans la peinture sur porcelaine se prépare en chauffant fortement un mélange intime de 4 parties de bichromate de potasse, et de 1 partie d'amidon. L'acide chromique brûle l'amidon, et il se forme de l'acide carbonique qui s'unit à la potasse; on obtient finalement un mélange de sesquioxyde de chrome et de carbonate de potasse. On reprend la masse par l'eau pour dissoudre le carbonate, et l'on calcine à nouveau pour détruire les traces de charbon qui n'ont pas été brûlées par l'acide chromique. L'oxyde ainsi préparé a une belle couleur verte.

4° Si l'on n'a besoin que d'une petite quantité de sesquioxyde de chrome, on peut mélanger 3 parties de chromate de potasse avec 2 parties de sel ammoniac, le tout en solution aqueuse. On évapore à sec dans une capsule de platine, et l'on calcine ensuite dans un creuset couvert. L'acide chromique est réduit à l'état d'oxyde par l'hydrogène de l'ammoniaque, de sorte qu'il se produit un dégagement abondant de gaz azote et de vapeur d'eau. Le résidu est un mélange de sesquioxyde de chrome et de chlorure de potassium. On sépare ce dernier corps par des lavages à l'eau.

5° Enfin on peut calciner un mélange de 2 parties de bichromate de potasse et d'une partie de soufre [Lassaigne].

$$2(KO,2CrO^3) + 2S = 2Cr^2O^3 + 2(KO,SO^3).$$

Le produit de la réaction est un mélange de sesquioxyde de chrome et de sulfate de potasse. On lave plusieurs fois à l'eau bouillante et l'on calcine à nouveau le produit. Malgré ces soins, le sesquioxyde de chrome ainsi préparé est loin d'être pur. Il renferme toujours du sulfate et du sulfure de potassium.

Propriétés. — Le sesquioxyde de chrome, obtenu par un des procédés décrits ci-dessus, est doué d'une couleur verte dont la nuance varie suivant le mode de préparation. Il est insoluble dans l'eau et dans les acides, indécomposable par la chaleur et irréductible par l'hydrogène.

Le sesquioxyde de chrome peut entrer en fusion à la température fournie par un bon feu de forge. On obtient alors une masse noire d'une grande dureté, rayant l'acier trempé et le quartz. Cet oxyde fondu s'obtient en masses assez considérables pour recevoir quelques applications industrielles [Fremy. *Comptes rendus* de l'Académie des sciences, t. XLIV, p. 632].

Le soufre et le sélénium ne l'attaquent pas au rouge sombre; il en est de même du chlore, du brome et de l'iode; à 440 degrés, l'hydrogène sulfuré n'a pas d'action sur lui.

On peut cependant décomposer le sesquioxyde de chrome assez facilement en le chauffant au rouge avec un nitrate alcalin ou en le maintenant dans de l'acide nitrique chaud à la surface duquel on projette un peu de chlorate de potasse.

Lorsqu'on calcine dans un creuset d'argent de la potasse et de l'oxyde de chrome, celui-ci absorbe immédiatement l'oxygène de l'air et se transforme en chromate.

Chauffé avec du charbon à très haute température, le sesquioxyde de chrome est réduit et fournit une fonte de chrome ainsi que nous l'avons vu plus haut. Enfin le

sulfure de carbone au rouge blanc transforme le sesquioxyde de chrome en sesquisulfure.

Modifications allotropiques du sesquioxyde de chrome anhydre. — On sait, depuis longtemps, que les propriétés physiques et chimiques de certains oxydes se modifient par une simple élévation de température. Dans une de ses brillantes leçons sur la philosophie chimique, M. Dumas, réunissant tous les faits similaires, rappelait ce phénomène en disant : « Lorsque l'on chauffe à un certain degré l'acide antimonieux, le peroxyde de fer, l'oxyde de chrome et plusieurs autres, ils se contractent, prennent souvent une couleur plus foncée et acquièrent la propriété d'être bien plus difficilement attaquables par les acides. En même temps, leur température s'élève tout à coup et ils deviennent incandescents. »

Ces oxydes, différents de propriétés, bien que de composition constante, auxquels Berzélius a donné le nom de modifications allotropiques, et que M. Chevreul a appelés des oxydes cuits, ont été le sujet de bien des recherches.

Nous n'avons à nous occuper dans cet article que des phénomènes qui concernent le sesquioxyde de chrome.

Si l'on prend le sesquioxyde de chrome hydraté, préparé ainsi que nous l'indiquons plus loin, et qu'on le dessèche à une température voisine de 500 degrés, on obtient une poudre d'un vert foncé, ne renfermant plus d'eau, qui est du sesquioxyde de chrome anhydre. Cet oxyde est attaqué à une douce chaleur par les acides. Vient-on à porter un poids donné de ce sesquioxyde de chrome à une température un peu supérieure à celle du rouge sombre, tout à coup il devient incandescent, semble brûler, mais après ce phénomène, son poids est identique; il n'a fixé aucune substance. La chaleur latente qu'il contenait s'est ajoutée en se dégageant à celle qu'il recevait du foyer. Il a pris alors une température supérieure à celle du milieu dans lequel il se trouvait, de là son incandescence.

Si nous considérons l'oxyde ainsi modifié, nous voyons que sa couleur est d'un beau vert, qu'il est insoluble dans les acides, en un mot qu'il a toutes les propriétés de l'oxyde de chrome obtenu à haute température [Berzélius. *Expériences pour déterminer la composition de plusieurs combinaisons inorganiques qui servent de base aux calculs relatifs à la théorie des proportions chimiques. Ann. de ch. et de ph.* (2), t. XVII, p. 12, 1821].

A propos de ces variétés allotropiques, nous citerons l'expérience suivante. Si l'on place dans un tube de verre traversé par un courant d'hydrogène pur l'hydrate de sesquioxyde obtenu en traitant l'acide chromique par l'alcool, on voit, vers 200 degrés, la matière changer d'aspect, de verte devenir grise. L'eau d'hydratation a été chassée mais l'oxyde ne se réduit pas. Seulement ce sesquioxyde, ainsi obtenu, n'est stable pour cette température que dans une atmosphère d'hydrogène. Si l'on le projette dans l'air, il donne de magnifiques étincelles et se transforme en une poudre verte. C'est là une combustion factice qui n'est due qu'à la chaleur emmagasinée dans le corps. Son poids en effet n'a pas changé, il n'y a pas eu fixation d'oxygène.

Si au lieu de projeter ce corps à 200 degrés dans l'air, on le conserve dans l'hydrogène et qu'on élève la température, le même phénomène se produit.

Une certaine quantité de chaleur est mise en liberté, l'oxyde devient incandescent et prend la belle couleur verte du sesquioxyde calciné.

Nous aurions passé sous silence cette expérience que nous n'avons pas rapportée dans nos recherches sur les oxydes de chrome, si nous n'avions trouvé le même fait consigné par Henri Rose dans la deuxième édition de son traité d'analyse.

Ainsi, de l'oxyde de chrome déshydraté à 250 degrés dans un courant d'hydrogène resterait stable dans ce gaz, et se transformerait en sa variété allotropique aussitôt qu'il aurait le contact de l'air.

Nous pensons que ce phénomène tient à ce que le sesquioxyde de chrome hydraté renferme toujours du sulfate de chrome. Soit que cet oxyde ait été préparé en partant de l'acide chromique ordinaire, de l'alun de chrome, ou du sulfate de chrome qui est le sel de sesquioxyde qui s'obtient le plus facilement par la méthode de Traube. Si le sesquioxyde renferme du sulfate, il se formera, dans la réduction par l'hydrogène, un sulfure de chrome qui est pyrophorique et qui, à 200 degrés, en présence de l'air, dégagera assez de chaleur pour amener la transformation complète du sesquioxyde en sa variété stable et insoluble dans les acides.

L'insolubilité dans les acides n'est pas la seule réaction qui différencie les deux variétés allotropiques de sesquioxyde de chrome anhydre. Tandis que le sesquioxyde calciné n'est attaqué à 440 degrés ni par l'oxygène, ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le chlore, il en est tout autrement pour l'oxyde non calciné.

Ce dernier sesquioxyde chauffé à 440 degrés, dans un courant d'oxygène sec ou humide, augmente de poids et donne un corps d'un gris noir dont la composition se rapproche de la formule CrO^2. Ce composé a pour propriété caractéristique de dégager du chlore, soit avec l'acide chlorhydrique, soit avec un mélange de chlorure de sodium et d'acide sulfurique. Ce caractère le rapproche du bioxyde de manganèse MnO^2 [H. Moissan].

Le sesquioxyde non calciné fournit, dans un courant d'hydrogène sulfuré maintenu à 440 degrés, une poudre amorphe d'un noir marron dont la composition répond à la formule Cr^2S^3 [H. Moissan].

Enfin ce sesquioxyde est attaqué à 440 degrés par le chlore. Nous devons ici envisager deux réactions différentes, suivant que le chlore est sec ou humide.

Si nous faisons passer un courant de chlore absolument sec sur l'oxyde bien desséché, maintenu à 440 degrés, le sesquioxyde est partiellement transformé en sesquichlorure. La transformation n'est complète que si l'on enlève, par des lavages à l'eau additionnée de protochlorure, le sesquichlorure qui s'est formé et qui, en recouvrant l'oxyde, rend beaucoup plus lente une attaque ultérieure.

Si, au lieu d'employer du chlore sec, on fait agir à 440 degrés un courant de chlore saturé de vapeur d'eau à une température de 8 ou 10 degrés, il se forme d'abondantes vapeurs rouges d'acide chlorochromique. Une assez grande quantité de chrome est ainsi entraînée à l'état de combinaison volatile. La poudre marron, résidu de cette opération, lavée, séchée avec soin et placée dans les mêmes conditions, fournit de nouveau de l'acide chlorochromique. En faisant barboter le chlore dans de l'eau portée à la température de 20 degrés, on n'obtient qu'une très petite quantité d'oxychlorure CrO^2Cl, bien que le sesquioxyde soit encore attaqué.

Si l'on fait agir ce même courant de chlore, saturé d'eau à 10 degrés, sur du ses-

quichlorure de chrome maintenu à 440 degrés, il se forme encore de l'acide chlorochromique. Au contraire, un gaz inerte comme l'acide carbonique saturé de vapeur d'eau à 10 degrés, passant sur du sesquichlorure de chrome à 440 degrés, ne produit pas de vapeurs rouges.

Ces expériences nous expliquent l'action du chlore humide sur l'oxyde de chrome non calciné.

Sous l'action du chlore sec, le sesquioxyde se transforme en sesquichlorure, mais s'il se trouve alors à 440 degrés une certaine quantité de vapeur d'eau, cette eau sera décomposée, et il se produira de l'acide chlorhydrique et de l'acide chlorochromique.

Les deux phases de la réaction s'expliqueront donc par ces formules :

$$Cr^2O^3 + nCl = Cr^2Cl^3 + 3O + (n - 3)Cl$$

$$Cr^2Cl^3 + 4HO + nCl = 2CrO^2Cl + 4HCl + (n - 5)Cl.$$

L'oxygène nécessaire à la formation de l'oxychlorure de chrome provient de la décomposition de la vapeur d'eau par le chlore à 440 degrés. Et l'on comprend très bien que cette vapeur d'eau ne devra se trouver qu'en petite quantité en présence du sesquioxyde de chrome et de l'acide chlorochromique, un excès de cette vapeur détruisant l'oxychlorure formé [H. Moissan, *Comptes rendus* de l'Académie, 7 juin 1880].

Dans les mêmes conditions, le sesquioxyde de chrome calciné n'est en rien modifié. Il ne fournit pas trace d'acide chlorochromique. En résumé, les différences que présentent les deux sesquioxydes de chrome anhydres à 440 degrés en présence de l'oxygène, de l'hydrogène sulfuré et du chlore sont très caractéristiques. Le sesquioxyde de chrome sera donc, pour nous, le type de ces oxydes dont le changement de propriétés coïncide avec un dégagement de chaleur.

SESQUIOXYDE DE CHROME HYDRATÉ

Le sesquioxyde de chrome en se combinant à un même acide, l'acide sulfurique par exemple, peut fournir deux solutions salines dont les caractères sont différents, bien que le rapport entre l'acide sulfurique et l'oxyde soit constant. Si l'on a préparé une solution de sulfate de sesquioxyde de chrome à 100 degrés, cette solution est verte et incristallisable. Au contraire, l'obtient-on à la température ordinaire, elle est violette et peut fournir des cristaux par évaporation à froid, dans le vide.

Ce fait est général; aussi, à propos des composés de sesquioxyde de chrome, aurons-nous à donner les propriétés des sels verts et des sels violets.

Traitons la solution d'un sel vert par une petite quantité d'ammoniaque; nous obtiendrons un précipité d'un bleu verdâtre, soluble dans un excès de potasse ou de soude mais insoluble dans l'ammoniaque.

Au contraire, si nous précipitons, dans les mêmes conditions, la solution d'un sel violet, nous obtenons un hydrate d'un bleu violacé qui est soluble dans l'ammoniaque [Fremy].

Berzélius avait admis l'existence de deux hydrates isomériques de couleurs et de

propriétés différentes, dont l'un donnait naissance aux sels verts, l'autre aux sels violets. « Lorsqu'on précipite à froid un sel de la modification violette par la potasse ou la soude et qu'on redissout, après l'avoir lavé, ce précipité dans un acide, on obtient un sel de la modification violette. Si l'on précipite de même un sel de la modification verte et qu'on redissolve le précipité dans un acide, il se forme un nouveau sel appartenant à la modification verte. Il suit de là que la propriété en question appartient à l'oxyde précipité. Les solutions des sels violets, chauffées au-dessus de 65 degrés, passent à la modification verte, et l'oxyde, préparé au moyen des sels violets, étant bouilli un moment avec l'eau, donne également en se dissolvant des sels verts » [Berzélius. *Traité de chimie*, 2e édition française, t IV, p. 403].

Jusqu'ici, nous avons désigné sous le nom de sels violets tous les sels de chrome dont la couleur variait depuis le violet jusqu'au grenat. Ce fait qu'un sel de sesquioxyde peut avoir une couleur violacée plus ou moins rouge, avait amené Lœwel à admettre l'existence de quatre modifications isomériques d'oxyde de chrome hydraté : une verte, une bleu-violet, une rouge carmin pouvant donner des sels neutres de couleurs correspondantes, et enfin une quatrième verte formant des sels verts par son union avec 2 équivalents d'acides [Lœwel. *Journal de ph. et de ch.* (3), t. VII, p. 323, 401, 424].

D'après M. Lefort, ces différents hydrates seraient représentés par les formules suivantes :

$Cr^2O^3,5HO$	Hydrate vert soluble dans les alcalis
$Cr^2O^3,6HO$	Hydrate vert insoluble dans les alcalis
$Cr^2O^3,7HO$	Hydrate grisâtre provenant des sels violets
$Cr^2O^3,9HO$	Hydrate violet provenant des sels rouges.

Nous pensons que l'étude des oxydes hydratés deviendrait bien compliquée, si l'on regardait comme une modification isomérique, chaque hydrate dont les propriétés peuvent différer par un point particulier, de l'ensemble des caractères des autres hydrates du même oxyde. Depuis Berzélius, les chimistes ont peut-être été trop portés à établir ainsi de nouvelles variétés allotropiques. L'influence de la température, de la concentration d'un réactif, de la pureté même du produit obtenu, peut faire varier légèrement les propriétés d'un oxyde sans qu'il soit besoin de le regarder comme un nouveau corps.

Les recherches de M. Fremy sur les hydrates de chrome ont justement démontré combien l'influence de la température ou du milieu peut faire varier les propriétés d'un même composé, et cependant M. Fremy n'admet, comme Berzélius, que deux variétés d'oxyde de chrome hydraté.

On obtient une de ces variétés en traitant la solution d'un sel vert par une base alcaline, et l'on prépare l'autre, en précipitant à froid un sel violet par l'ammoniaque.

Ce dernier hydrate, auquel M. Fremy a donné le nom de sesquioxyde métachromique, est caractérisé par sa solubilité dans l'acide acétique et par la propriété qu'il possède de former des sels ammoniaco-chromiques, lorsqu'on le met en contact avec l'ammoniaque et les dissolutions salines.

Des influences diverses et bien faibles en apparence modifient cet hydrate ; ainsi l'action de l'eau bouillante, la présence de dissolutions salines concentrées,

le contact prolongé de l'eau froide, une dessiccation à l'air libre ou dans le vide maintenue pendant plusieurs jours, un frottement de quelques instants suffisent pour faire perdre à l'hydrate de sesquioxyde de chrome sa solubilité dans les réactifs qui d'abord le dissolvaient [Fremy].

D'après M. Fremy, cette modification de l'oxyde de chrome paraît être due à un changement isomérique et non à un phénomène de déshydratation.

L'oxyde de chrome hydraté peut se dissoudre dans les alcalis, mais la combinaison ainsi obtenue ne présente pas une composition constante. Si l'on porte une semblable solution à 100 degrés, l'oxyde de chrome, en présence d'un excès d'alcali, devient anhydre et se précipite complètement. Il en est de même si l'on essaye d'évaporer cette solution dans le vide. La décomposition est d'autant plus rapide que le liquide est plus alcalin.

Dans la préparation des hydrates de sesquioxyde de chrome, il faut éviter de laisser ces composés en présence d'un excès d'ammoniaque, parce qu'alors l'hydrate de sesquioxyde se combine avec les éléments de l'ammoniaque, forme une base ammoniaco-chromique qui se dissout dans un excès d'alcali et produit une liqueur violette. Cette chromamine, découverte par M. Fremy, forme un certain nombre de combinaisons intéressantes que nous décrirons à la suite des sels de sesquioxyde de chrome [Fremy. *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 883].

Graham a obtenu un oxyde de chrome soluble en dyalisant une solution de sesquichlorure de chrome. Ce composé ne renfermait plus que 1,5 d'acide pour 98,5 de sesquioxyde. Ce liquide, de couleur verte, peut être chauffé ou étendu d'eau sans altération. Des traces de sel le coagulent rapidement et le précipité n'est plus redissout par l'eau, même avec l'aide de la chaleur [*Ann. de ch. et de ph.* (3), t. LXV, p. 184].

Emploi du sesquioxyde de chrome hydraté comme mordant. — Le sesquioxyde de chrome hydraté peut remplacer l'alumine dans la teinture et jouer le rôle de mordant.

Si nous plaçons de la laine dans une solution chaude d'un sel de sesquioxyde de chrome, ce dernier est complètement décoloré en quelques heures, et tout le chrome se fixe à l'état de sesquioxyde hydraté sur les fils de laine.

Après lavage, si l'on vient à placer la laine ainsi mordancée dans une solution bouillante de campêche virée légèrement par un acide, on obtient des noirs bleus d'un très bel aspect.

Cette application des sels de chrome à la teinture en noir avait été indiquée dès 1832 par Leykauf de Nuremberg. Ce n'est que dans ces dernières années qu'elle a pris un assez grand développement. Nous y reviendrons à propos des chromates de potasse et de leur emploi industriel, mais nous avons tenu à signaler ici cette action particulière de l'hydrate de sesquioxyde de chrome.

VERTS DE CHROME. VERT GUIGNET (Cr^2O^3, 2HO)

On emploie depuis longtemps comme couleur fine, un vert émeraude dont la composition se rapproche de la formule Cr^2O^3, 2HO. Cette couleur, parfaitement

stable et non vénéneuse, découverte par M. Pannetier, était préparée à l'aide d'un procédé tenu secret. Son prix était au début fort élevé, environ 120 francs le kilogramme.

En 1859 M. Guignet fit breveter un procédé pour la fabrication en grand d'un produit identique au vert Pannetier.

Pour fabriquer le vert Guignet, on chauffe au rouge sombre dans des fours de forme particulière, un mélange de 3 parties d'acide borique et de 1 partie de bichromate de potasse; la masse se boursoufle, dégage une grande quantité d'oxygène et devient d'un beau vert. Il s'est formé un borate double de sesquioxyde de chrome et de potasse que l'eau bouillante décompose en borate acide de potasse soluble et en oxyde de chrome hydraté insoluble Cr^2O^3, 2HO. Les eaux de lavage servent à régénérer l'acide borique dont la plus grande partie rentre dans la fabrication.

La présence de la potasse n'est pas nécessaire; car on obtient le même produit par l'action de l'acide borique sur l'acide chromique ou sur le sesquioxyde de chrome hydraté.

M. Shipton [*Rapport du Jury international de l'Exposition de Londres*, 1863, Classe II, Section A, p. 74] croyait que cet hydrate de chrome renfermait forcément une petite quantité d'acide borique. Les expériences de M. Scheurer-Kestner [*Bull. de la Société chimique*, 1865, 1er semestre, p. 23 et 803] et celles de M. Guignet ont démontré qu'on peut enlever au produit les dernières traces d'acide borique sans altérer la nuance.

Une ébullition prolongée avec de la soude ou de la potasse caustique, ou une solution d'acide tartrique enlève au vert Guignet tout le borate de potasse qu'il peut contenir.

D'après M. Guignet et d'après M. Salvétat [*Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 295], la formule de cet oxyde est Cr^2O^3, 2HO. Les formules de M. Scheurer-Kestner s'accordent mieux avec la formule $2Cr^2O^3$, 3HO.

L'oxyde de chrome hydraté ainsi obtenu est complètement inaltérable à la lumière. Soumis à l'action de la chaleur, il noircit vers 200 degrés, dégage de l'eau, et laisse un résidu d'oxyde qui se change au rouge vif en sesquioxyde anhydre.

Les dissolutions alcalines ne l'altèrent pas, même par une ébullition prolongée. L'acide azotique est sans action sur lui; l'acide chlorhydrique le dissout lentement à l'ébullition; l'acide sulfurique concentré le transforme à chaud en sulfate de chrome insoluble.

L'industrie ayant pu fournir ce vert Guignet à 22 francs le kilogramme, les applications de ce produit ont pris un grand développement. L'industrie des toiles peintes en consomme une notable quantité; comme toutes les couleurs insolubles, on l'imprime à l'albumine sur les tissus de coton et on le fixe par le vaporisage. On l'emploie surtout pour les papiers de tenture et il sert également pour la peinture en bâtiments. En le mélangeant avec du jaune de chrome ou de l'acide picrique, on obtient des *verts nature* très employés pour les feuillages artificiels. Ces verts remplacent avec avantage le vert de Schweinfurt à l'arsenite de cuivre.

Enfin, on doit à M. Salvétat un vert turquoise qui, comme le précédent, est inaltérable à la lumière. Il est préparé en calcinant 40 parties d'alumine hydra-

tée, 20 parties d'oxyde de chrome et 30 parties de carbonate de cobalt. On lave et on broie avec soin le produit de l'opération.

COMBINAISONS DU SESQUIOXYDE DE CHROME AVEC LES PROTOXYDES

Ces composés, aujourd'hui assez nombreux et auxquels on donne parfois le nom de chromites, sont des corps analogues au fer chromé. Cette dernière substance peut en effet être considérée, ainsi que l'a démontré Vauquelin, comme résultant de la combinaison du protoxyde de fer avec le sesquioxyde de chrome. Elle aurait pour formule FeO, Cr^2O^3.

CHROMITE DE BARYUM (BaO, Cr^2O^3)

Poudre cristalline très dense, d'une couleur verte. On l'obtient en chauffant au rouge dans un creuset un mélange de bichromate de potasse et de chlorure de baryum. La masse obtenue est lessivée à l'eau bouillante, puis traitée par l'acide chlorhydrique. Ce procédé permet d'obtenir la plupart des chromites [Gerber. *Bull. de la Société chimique de Paris*, t. XXVII, p. 435].

CHROMITE DE CALCIUM (CaO, Cr^2O^3)

Poudre cristalline d'un vert olive presque noir, préparée par l'action du chlorure de calcium sur le bichromate de potasse [Gerber].

Pelouze avait obtenu par voie humide un chromite de calcium très instable, et dont la composition répond à la formule $Cr^2O^3, 2CaO$. Ce composé, chauffé au contact de l'air, se transforme facilement en chromate [*Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XXXIII, p. 9].

CHROMITE DE MAGNÉSIUM (MgO, Cr^2O^3)

Ebelmen a obtenu ce chromite en chauffant pendant plusieurs jours, dans un four à porcelaine, un mélange d'acide borique, de sesquioxyde de chrome et d'oxyde de magnésium. L'acide borique s'évaporait lentement et le chromite se formait à l'état cristallin.

Si l'on porte au rouge un mélange de bichromate de potasse et de chlorure de magnésium, on obtient, après lixiviation, une poudre jaune amorphe, légère, répondant à la formule MgO, Cr^2O^3 [Gerber].

CHROMITE DE ZINC (ZnO, Cr^2O^3)

On peut le préparer par le procédé d'Ebelmen. Gerber a obtenu, en employant la double réaction déjà indiquée, une poudre d'un brun violacé, légèrement soluble dans l'acide sulfurique.

CHROMITE DE FER (FeO, Cr^2O^3)

Le chromite de fer, ou fer chromé, se rencontre dans la nature en masses noires très dures, présentant des parties cristallines brillantes, entourées d'une gangue de composition variable.

Ce chromite de fer est le seul minerai de chrome qui se présente en quantité assez abondante pour être employé dans la fabrication industrielle des chromates. Il a été rencontré tout d'abord dans le département du Var, auprès de Fréjus. Il se trouvait à l'état de rognons disséminés dans une serpentine. Depuis, on a reconnu sa présence dans les monts Ourals, en Sibérie, dans la Turquie d'Europe et aux États-Unis. Les principaux gisements sont ceux de Baltimore, des îles Shetland et de Chetterwutz aux États-Unis.

Les analyses suivantes démontrent combien peut varier la composition du fer chromé.

	Baltimore (Thomson)	Iles Shetland (Thomson)	Saint-Dominique (Berthier)
Oxyde de chrome	59,95	56	36
Oxyde de fer	30,44	31	37
Alumine	12,22	13	21,5
Silice	—	—	5

Vauquelin a reproduit ce composé à l'état amorphe de la façon suivante : il précipitait par un alcali un mélange à équivalents égaux de sel de sesquioxyde de chrome et de sel de protoxyde de fer. La partie insoluble filtrée était ensuite desséchée, puis fortement calcinée. On obtenait dans ces conditions une matière analogue au fer chromé.

Ebelmen, en chauffant un mélange d'acide borique, de protoxyde de fer et de sesquioxyde de chrome dans un four à porcelaine, obtint le fer chromé cristallisé, tel qu'on le rencontre dans la nature [*Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XXXIII, p. 45].

On peut encore obtenir le chromite de fer en calcinant un mélange de bichromate de potasse et de protochlorure de fer. Après lavage de la masse à l'eau bouillante, on obtient une poudre noire au milieu de laquelle se distinguent un grand nombre de cristaux brillants [Gerber].

CHROMITE DE CUIVRE (CuO, Cr^2O^3)

Poudre noire, cristalline, inattaquable par l'acide chlorhydrique concentré. On peut l'obtenir en calcinant un mélange de chlorure de cuivre et de bichromate de potasse [Gerber]; mais il est plus facile de décomposer au rouge le chromate de cuivre.

BIOXYDE DE CHROME ANHYDRE

Préparation. — Le bioxyde de chrome anhydre se produit lorsqu'on chauffe à 440 degrés l'hydrate de sesquioxyde de chrome dans un courant d'oxygène.

On peut encore l'obtenir en chauffant au rouge sombre, en présence de l'air, l'hydrate de sesquioxyde qui perd d'abord de l'eau, absorbe ensuite de l'oxygène et prend une couleur brune.

On obtient aussi cet oxyde en projetant de l'azotate de sesquioxyde de chrome dans un bain de nitrate de potasse maintenu à 400 degrés. On laisse refroidir, on reprend le tout par l'eau; le bioxyde insoluble reste sur le filtre.

Propriétés. — Le bioxyde de chrome ainsi préparé est une poudre amorphe de couleur foncée, insoluble dans l'eau.

Si l'on chauffe ce composé jusqu'au rouge, il abandonne de l'oxygène et se transforme en sesquioxyde vert anhydre; il se produit en même temps un phénomène d'incandescence.

Lorsque l'on chauffe un mélange de bioxyde de chrome, de chlorure de sodium et d'acide sulfurique, on obtient un dégagement de chlore. Il en est de même si l'on traite le bioxyde de chrome par l'acide chlorhydrique. Dans cette dernière réaction, il reste comme résidu une solution de sesquichlorure de chrome.

Une solution de potasse ne modifie pas le bioxyde de chrome. Cet oxyde chauffé à l'abri de l'air avec de la potasse caustique, fournit un mélange de chromate de potasse et de sesquioxyde de chrome. L'oxyde de chrome de formule CrO^2 peut être regardé comme un chromate de chrome.

$$CrO^3, Cr^2O^3 = 3CrO^2.$$

Mais nous pensons que le composé préparé ainsi qu'il a été dit précédemment, qui ne se décompose pas en présence de l'eau, et qui dégage du chlore lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique, est bien un véritable bioxyde analogue aux composés MnO^2 ou BaO^2.

Bioxyde de chrome hydraté. — Les combinaisons que l'on obtient par les préparations suivantes peuvent être regardées comme des hydrates de bioxyde de chrome ou comme des chromates de sesquioxyde de chrome. La différence qui existe entre ces différents composés n'est pas nettement établie; ce sujet exigerait de nouvelles recherches.

On peut obtenir le bioxyde de chrome hydraté : 1° Par l'action de l'acide chromique sur l'hydrate de sesquioxyde de chrome [Kopp];

2° En traitant le sesquioxyde de chrome hydraté par l'hypochlorite de chaux [H. Schiff. *Ann. der Ph. und Ch.*, t. CXX, p. 207];

3° En faisant réagir l'acide azotique sur une solution aqueuse de bichromate de potasse [Schweitzer]. On obtient ainsi un hydrate rouge brun, perdant son eau à 250 degrés et se transformant à cette température en une poudre noire.

4° Par l'action de l'hyposulfite de soude sur une solution de bichromate de potasse maintenue à la température ordinaire [Popp. *Ann. der Ph. und Ch.*, t. CLVI, p. 90]. D'après cet auteur, si l'on fait cette préparation à une température voisine de 100 degrés, on obtient une poudre volumineuse d'un jaune brun foncé, soluble dans les acides minéraux et difficilement attaquable par l'acide acétique. Popp. assigne à ce composé la formule

$$CrO^3, 2Cr^2O^3, 9HO.$$

ACIDE CHROMIQUE (CrO^3)

Historique. — L'acide chromique, obtenu par Vauquelin dans ses premières recherches, a été isolé pour la première fois par Mussin-Puschin et a été obtenu à l'état de pureté par Vauquelin en 1809.

Formation. — L'acide chromique se produit à l'état de combinaison avec les alcalis chaque fois qu'un composé chromé est fortement calciné avec un excès de nitrate alcalin.

On peut obtenir l'acide chromique en oxydant certaine variété de chrome métallique par l'acide azotique.

Le sesquichlorure de chrome, en solution aqueuse à 100 degrés, traité par le permanganate de potasse, fournit une solution de chromate alcalin.

L'acide chromique se produit aussi par la décomposition de l'acide chlorochromique ou de l'acide fluochromique en présence de l'eau.

$$CrO^2Cl + HO = CrO^3 + HCl.$$

Préparation. — 1° L'acide chromique a été obtenu pour la première fois par Mussin-Puschin [*Expériences sur la mine de plomb rouge de Sibérie*, par le comte Mussin-Puschin. *Chem. Ann...* von Crell, 1798, 5° cahier]. Les expériences de ce savant, faites en voyage avec un laboratoire portatif, n'ont pas été poussées très loin, mais les caractères du corps obtenu ne laissent aucun doute sur la nature de l'acide chromique. Voici d'ailleurs le détail de cette recherche. On attaque à chaud, dans un petit matras, le chromate de plomb naturel par de l'acide sulfurique de Nordhausen étendu de partie égale d'eau. Après dilution, on évapore le liquide presque à siccité et l'on obtient une masse saline, d'un jaune rouge foncé, qui est transparente. « Les cristaux tombèrent très promptement en

déliquescence à l'air, de sorte qu'il ne fut pas possible de les sécher sur le papier à filtrer. Ils attaquèrent fortement le papier et y firent un trou, en lui laissant une tache verte. De petits morceaux de ces cristaux, séchés sur un charbon poreux, furent mis sur une lame de verre; ils s'y maintinrent un peu plus d'une demi-heure, ensuite devinrent humides et se fondirent en une liqueur huileuse d'un jaune brun. On mit dans une capsule quelques-uns de ces cristaux et on y versa de l'alcool; il y eut vive effervescence et bouillonnement; les cristaux perdirent sur-le-champ leur couleur rouge; ils en prirent une verte tirant sur le noir, et se fondirent en quelques minutes en une liqueur d'un vert émeraude qui donna cette couleur à l'esprit-de-vin. Pendant leur décomposition par l'alcool, il s'en dégageait beaucoup de calorique. Leur contact laissait à la peau des taches d'un brun rougeâtre. »

2° En 1809, lorsque Vauquelin, après la découverte de gisements de fer chromé en France, reprit l'étude du chrome, il indiqua pour obtenir l'acide chromique pur le procédé suivant. On dissout le chromate de baryte dans de l'acide nitrique étendu; on le précipite ensuite avec beaucoup de précaution par l'acide sulfurique, de manière que tout le sel soit décomposé sans qu'il y ait d'acide sulfurique en excès. Si par hasard on dépassait le terme, on séparerait l'excès d'acide par l'eau de baryte. On reconnaît que tout le baryum est isolé, quand le précipité que forme l'acide chromique dans l'eau de baryte se redissout entierement dans l'acide nitrique, et quand l'acide sulfurique ne trouble point cet acide chromique.

On filtre la liqueur que l'on fait ensuite évaporer avec précaution, surtout vers la fin de l'opération, afin de ne pas décomposer l'acide chromique. On reprend par un peu d'eau et l'on répète plusieurs fois cette évaporation jusqu'à siccité, pour vaporiser tout l'acide nitrique.

Quand l'acide chromique est très concentré, il s'y forme des masses mamelonnées et des petits groupes de cristaux rouges [Vauquelin. *Mémoire sur la meilleure méthode pour décomposer le chromate de fer, obtenir l'oxyde de chrome, préparer l'acide chromique et sur quelques combinaisons de ce dernier. Ann. de ch. et de ph.* (1), t. LXX, p. 70, 1809].

Nous verrons que tout récemment ce procédé, repris et modifié par M. Duvilliers, lui a fourni de très bons résultats.

3° Unverdorben a proposé, pour obtenir l'acide chromique, de décomposer l'acide fluochromique par une petite quantité d'eau.

On mélange 4 parties de chromate de plomb (ou 3,20 de chromate de baryte) avec 3 parties de spath fluor pur. Le fluorure de calcium que l'on emploie doit être exempt de silice, avoir été calciné et réduit en poudre fine. On introduit ce mélange dans un appareil distillatoire en plomb ou en platine et l'on ajoute 5 parties d'acide sulfurique concentré. Si l'acide n'est pas exactement monohydraté, il est bon d'y verser une petite quantité d'acide sulfurique de Nordhausen. On chauffe ensuite légèrement l'appareil (fig. 2), et l'on voit se dégager d'abondantes vapeurs rouges, que l'on recueille dans l'eau, où elles se décomposent en acide chromique et en acide fluorhydrique. En évaporant la dissolution dans un vase de platine jusqu'à siccité, l'acide fluorhydrique se dégage et l'acide chromique reste pur.

Si l'on fait arriver les vapeurs rouges dans une capsule de platine contenant un peu d'eau et recouverte d'une feuille de papier, elles se décomposent au contact

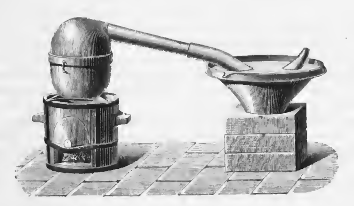


Fig. 2.

de cette atmosphère saturée d'humidité, et toute la capacité est bientôt remplie d'une masse extrêmement légère de petites aiguilles rouges d'acide chromique.

4° On peut aussi préparer l'acide chromique en faisant réagir, ainsi que l'a indiqué Maus, l'acide hydrofluosilicique sur une solution de bichromate de potasse. On laisse reposer, puis l'on décante la partie claire qui est évaporée dans un vase de platine à une douce chaleur. On dissout ensuite l'acide dans une très petite quantité d'eau qui laisse un faible résidu de fluosilicate de potasse. On filtre sur du coton de verre et l'on fait évaporer le liquide à 100 degrés.

5° On peut encore décomposer le bichromate de potasse par l'acide sulfurique, ainsi que l'a indiqué Fritzche. Ce procédé a été modifié par Warington, par Bolley [*Ann. der Ch. und Ph.*, t. LVI, p. 113] et par Traube [*Ann. der Ch. und Ph.*, t. LXVI]. C'est le moyen de préparation de l'acide chromique le plus généralement employé.

Il est fondé sur la propriété que possède l'acide chromique d'être insoluble dans l'acide sulfurique ayant une densité de 1,55. D'après Schrötter, l'acide sulfurique plus concentré ou plus étendu dissout facilement l'acide chromique.

Dans cette préparation, on commence par dissoudre le bichromate de potasse dans l'eau tiède jusqu'à saturation complète. On laisse cristalliser par refroidissement l'excès de sel et l'on décante ensuite la solution saturée. Cette solution est mélangée avec une fois et demie son volume d'acide sulfurique concentré exempt de plomb. La masse s'échauffe beaucoup et, par refroidissement, on voit se déposer en abondance de belles aiguilles rouges d'acide chromique. On décante les eaux mères et l'on place rapidement les cristaux entre deux plaques sèches de porcelaine poreuse. On obtient ainsi la plus grande partie de l'acide chromique que l'on rencontre dans le commerce.

Ce produit est loin d'être pur, il renferme de l'acide sulfurique et du bisulfate

de potasse. Nous avons eu l'occasion d'analyser quelques échantillons commerciaux d'acide chromique ainsi préparés et nous avons obtenus les chiffres suivants :

	nº 1	nº 2	nº 3	nº 4
Acide chromique.	84,87	67,02	85,44	80,35
Acide sulfurique.	10,97	24,52	8,60	12,54

Si l'on veut purifier cet acide, on le dissout dans l eau et l'on ajoute au liquide goutte à goutte une solution de bichromate de baryte. En opérant avec précaution, on peut précipiter tout l'acide sulfurique, sans employer un excès de chromate de baryte. La solution de bichromate de baryte est obtenue le plns souvent en prenant une petite quantité de la solutiou d'acide chromique à purifier, à laquelle on ajoute du chromate neutre de baryte.

Lorsque tout l'acide sulfurique a été précipité par le bichromate de baryte, on décante, on filtre sur du coton de verre, puis l'on évapore à 100 degrés jusqu'à consistance sirupeuse. Ou fait ensuite cristalliser sur l'acide sulfurique.

Les eaux mères, très acides, qui restent comme résidu lorsque l'on emploie la méthode de Fritzche, peuvent servir à une nouvelle préparation d'acide chromique. Seulement, comme ce liquide ne tarde pas à contenir de grandes quantités de sulfate de potasse, après trois ou quatre préparations, on le précipite par un sel de plomb soluble. On obtient ainsi un jaune de chrome formé de sulfate et de chromate de plomb. Ce produit est utilisé dans la peinture à l'huile ou dans l'industrie des papiers peints.

6º On peut obtenir l'acide chromique en faisant digérer pendant douze heures, dans un endroit chaud, du chromate de plomb pur avec le double de son poids d'acide sulfurique coucentré [Schrötter]. On agite ensuite la masse avec de l'eau et on laisse reposer. Il se sépare du sulfate de plomb très blanc, et l'on décante le liquide rouge qui est un mélange d'eau, d'acide chromique et d'acide sulfurique. On lave le sulfate de plomb avec un peu d'eau, et après décantation ce liquide est réuni au précédent. Le tout est mis à évaporer au bain de sable dans un appareil distillatoire en verre jusqu'à ce qu'il se produise des soubresauts. On laisse ensuite refroidir, et l'acide chromique se dépose à l'état cristallin. L'eau mère, par une distillation prolongée, fournit de nouveaux cristaux, mais en moins grande quantité que la première fois.

Cette préparation, comme la précédente, est fondée sur l'insolubilité de l'acide chromique dans l'acide sulfurique ayant une densité de 1,55. Si l'acide sulfurique est plus concentré ou s'il est plus étendu, il dissoudra de grandes quantités d'acide chromique, mais aussitôt que nous ajouterons de l'eau dans le premier cas ou de l'acide monohydraté dans le second de façon à le ramener à cette densité de 1,55, la solubilité devenant très faible, la presque totalité de l'acide chromique se précipitera.

Nous croyons devoir ajouter à propos du procédé de Schrötter que l'acide chromique ainsi obtenu renferme toujours du plomb. Si l'on fait une solution acétique de cet acide elle est d'abord très limpide, mais elle ne tarde pas à laisser leutement déposer du chromate de plomb.

7° L'acide chromique a été préparé industriellement par Kuhlmann en faisant réagir à chaud équivalents égaux de chromate de baryte et d'acide sulfurique étendu de dix fois son volume d'eau [Kuhlmann. *Industrie de la baryte. Ann. de ch. et de ph.* (3), t. LIV p. 386, 1858]. La solution d'acide chromique ainsi obtenue, marque 10 degrés Beaumé environ. La concentration de ce liquide, jusqu'à 50 ou 60 degrés de l'aréomètre, peut avoir lieu sans inconvénient dans des vases de grès ou même dans des chaudières en plomb, sans que ce métal subisse une notable altération.

Le sulfate de baryte qui reste, renferme encore après la préparation environ 25 parties pour 100 de chromate de baryte, qui ne sont pas attaquées dans ces conditions. Le mélange de sulfate et de chromate de baryte est utilisé comme matière colorante jaune insoluble.

8° M. Duvillier pour obtenir l'acide chromique attaque le chromate de baryte par l'acide nitrique en excès à l'ébullition. Le nitrate de baryte, à peu près insoluble, se précipite à l'état cristallisé, et il reste de l'acide chromique qu'on purifie par concentrations successives, et finalement en le traitant par une quantité convenable d'acide sulfurique faible.

Voici comment il convient d'opérer :

On fait réagir pendant dix minutes à l'ébullition

100 parties de chromate de baryte,
100 parties d'eau,
140 parties d'acide nitrique à 40 degrés Beaumé.

On verse d'abord l'eau sur le chromate de baryte pour en former une espèce de bouillie, puis après l'acide nitrique. Ce détail a de l'importance; car si l'on faisait l'inverse, l'attaque se ferait moins bien, le nitrate formé emprisonnant du chromate de baryte.

A la liqueur devenue rouge on ajoute 200 parties d'eau, et l'on fait de nouveau bouillir pendant dix minutes. La liqueur, abandonnée à elle-même, laisse déposer rapidement le nitrate de baryte.

Le liquide surnageant étant refroidi contient 4 parties de nitrate de baryte pour 100 de matières solubles. Après décantation, on le concentre jusqu'à ce que son volume soit devenu à peu près celui de l'acide employé. Pendant cette opération, la plus grande partie du nitrate dissous se précipite, et après refroidissement de la liqueur, on obtient de l'acide chromique qui ne renferme plus que 0gr,5 pour 100 de nitrate de baryte.

On chasse l'excès d'acide nitrique en évaporant la liqueur presque à sec, ajoutant de l'eau à plusieurs reprises, et répétant ces opérations jusqu'à ce qu'une baguette de verre trempée dans l'ammoniaque ne produise plus de fumées blanches. L'acide chromique, suffisamment concentré, cristallise alors en plaques de couleur foncée semblables à celles que l'on obtient dans le vide par les autres procédés.

Si l'on veut obtenir un produit pur, il suffit de précipiter à l'ébullition, par une quantité convenable d'acide sulfurique, la baryte restée en solution. On décante, on filtre sur du coton de verre et l'on fait évaporer.

Cette opération a l'avantage de donner tout l'acide chromique du chromate de

baryte employé, et en outre un acide pur [Duvillier. *Sur la préparation de l'acide chromique. Ann. de ch. et de ph.* (4), t. XXVIII, p. 260, 1873].

Purification de l'acide chromique contenant de l'acide sulfurique. — L'acide chromique cristallisé que l'on trouve dans le commerce renferme presque toujours une notable quantité d'acide sulfurique. On peut l'en débarrasser par un procédé rapide qui nous a permis bien souvent d'obtenir, en quelques instants, une centaine de grammes d'acide chromique à peu près pur.

On commence par fondre l'acide chromique dans une capsule de platine à un feu très modéré. Il est important de chauffer avec beaucoup de précaution, si l'on ne veut pas amener la décomposition brusque de l'acide chromique.

Dans ces conditions, l'eau se dégage d'abord, puis la masse fond, et comme l'acide chromique fondu est plus dense que l'acide sulfurique, ce dernier surnage, mouille le platine et s'attache aux bords de la capsule. La plus grande partie de l'acide sulfurique se volatilise. On coule ensuite le tout sur de la porcelaine ; l'acide sulfurique, beaucoup plus liquide, tombe le premier, ensuite vient l'acide chromique. On déplace la capsule au fur et à mesure que coule l'acide ; la solidification se fait très vite et l'on obtient ainsi des baguettes rouges d'acide chromique. On les concasse rapidement, et l'on choisit les morceaux que l'acide sulfurique n'a pas touchés pour les enfermer dans des flacons secs [H. Moissan].

L'acide chromique ainsi obtenu ne renferme plus d'acide sulfurique. Le dosage du chrome conduit à la formule CrO^3.

Cet acide foudu est entièrement soluble dans l'eau s'il a été bien purifié. Il possède une belle couleur rouge, tache la peau en jaune et a une saveur acide et styptique.

Constantes physiques. — L'acide chromique est noir tant qu'il est chaud et d'un rouge foncé après le refroidissement. Il peut être obtenu cristallisé. C'est un corps hygroscopique, ayant une densité de 2,80 lorsqu'il est fondu et de 2,78 à l'état cristallisé [Zetnow]. Il fond entre 170 et 172 degrés.

Il est soluble dans l'eau. Une solution saturée d'acide chromique qui en renferme 62,25 pour 100 à 20 degrés a pour densité 1,7028. Voici, d'après Zetnow [*Pogg. Ann.*, t. CXLIII, p. 477], les densités des solutions moins concentrées à la même température :

Densité	Acide pour 100
—	—
1,3441	37,80
1,2191	32,59
1,2027	31,83
1,1569	19,33
1,0957	12,34
1,0679	8,79

L'acide chromique est soluble dans l'alcool étendu, mais cette solution est facilement décomposée par l'action de la chaleur ou de la lumière.

L'acide acétique glacial est un excellent dissolvant de l'acide chromique. On emploie souvent cette solution comme oxydant en chimie organique. On l'utilise

particulièrement pour doser l'anthracène qu'elle transforme à chaud en anthraquinone.

L'acide chromique anhydre est soluble dans l'acide sulfurique monohydraté.

Données thermochimiques.

Nous donnons dans le tableau ci-dessous la chaleur de formation de l'acide chromique et des chromates de potasse et d'ammoniaque d'après les recherches de M. Berthelot.

Acide chromique :	Cr^2O^3 précipité	$+ O^3$	$= 2CrO^3$ cristallisé	+ 3,1
Chromate de potasse	Cr^2O^3 »	$+ O^3 + 2KO$ ét.	$= 2CrO^4K$ étendu à 8°	+ 30,7
	Cr^2O^3 »	$+ O^3 + 2KO$ ét.	$= 2CrO^4K$ solide	+ 35,9
	Cr^2O^3 »	$+ O^3 + 2KO$ sol.	$= 2CrO^4K$ solide	+ 50,9
Bichromate de potasse	Cr^2O^3 »	$+ O^3 + KO$ ét.	$= Cr^2O^7K$ étendu à 8°	+ 18,9
	Cr^2O^3 »	$+ O^3 + KO$ ét.	$= Cr^2O^7K$ solide	+ 27,4
	Cr^2O^3 »	$+ O^3 + KO$ sol.	$= Cr^2O^7K$ solide	+ 56,5
Bichromate d'ammoniaque	Cr^2O^3 »	$+ O^3 + AzH^3$ ét. $+ HO$ liq.	$= Cr^2O^7AzH^3$ ét. à 12°	+ 17,3
	Cr^2O^3 »	$+ O^3 + AzH^3$ ét. $+ HO$ liq.	$= Cr^2O^7AzH^3$ crist.	+ 23,5

[Berthelot. *Sur la chaleur de formation de l'acide chromique. Comptes rendus*, t. XCVI, p. 536, 1883.]

Action de la lumière. — Une solution aqueuse d'acide chromique, exposée à l'influence prolongée de la lumière directe du soleil, laisse déposer peu à peu du chromate de sesquioxyde de chrome pendant qu'il se dégage de l'oxygène.

Action de la chaleur. — L'acide chromique anhydre fond entre 170 et 172 degrés, ainsi que nous l'avons dit plus haut. On peut facilement le maintenir liquide à cette température, mais pour peu que cette dernière s'élève d'une trentaine de degrés, la décomposition se produit avec violence. Il se dégage de l'oxygène et il reste du sesquioxyde de chrome. Le dégagement d'oxygène est accompagné de vapeurs rouges qui, condensées sur un morceau de verre froid, présentent tous les caractères de l'acide chromique. Ce dernier est donc légèrement volatil à la température de 180 degrés.

Si, au lieu d'élever brusquement la température de l'acide chromique fondu, on le maintient quelques temps à l'état liquide vers 200 degrés, il se forme d'après Traube une certaine quantité de chromate d'oxyde de chrome $Cr^2O^3, 3CrO^3$ [*Ann. de Millon et Reiset*, 1849, p. 148].

Action de l'hydrogène. — Chauffé modérément dans un courant d'hydrogène, l'acide chromique fond d'abord, fournit d'abondantes fumées rouges, et si la température est plus élevée, la décomposition se produit avec incandescence. Du sesquioxyde de chrome reste comme résidu.

ACTION DES MÉTALLOÏDES

Oxygène et ozone. — L'oxygène sec et humide n'a pas d'action sur l'acide chromique. Il en est de même de l'ozone. On a maintenu pendant six heures de l'acide chromique dans un courant d'oxygène sec ozonisé sans aucun résultat.

Soufre. — Si l'on chauffe un mélange d'acide chromique sec et de soufre en excès, la combinaison se fait avec une lumière très vive. On peut la réaliser dans un tube à essai ou dans un petit ballon ; c'est une très belle expérience de cours. Il se forme des produits oxygénés du soufre et il reste du sulfure de chrome.

Sélénium. — La décomposition se produit encore avec incandescence, mais à une température plus élevée.

Chlore. — Si l'on fait passer un courant de chlore desséché sur de l'acide chromique, ce dernier est aussitôt attaqué avec élévation de température. Il se produit en abondance des vapeurs rouges d'acide chlorochromique [H. Moissan].

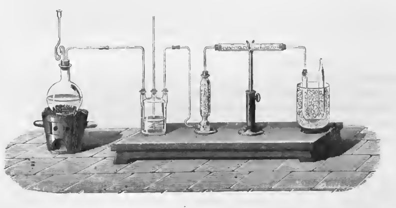


Fig. 3.

La réaction se fait à froid. Une légère chaleur en augmente rapidement l'intensité, et des gouttelettes d'oxychlorure ruissellent aussitôt sur les parois du tube.

$$CrO^3 + Cl = CrO^2Cl + O.$$

Brome.—Le brome, dans les mêmes conditions, ne produit pas d'oxybromure.

Phosphore. — Aussitôt que le phosphore et l'acide chromique maintenu par la chaleur à l'état liquide se trouvent en présence, la réaction se produit avec explosion et incandescence.

Arsenic. — Si l'on chauffe un mélange d'acide chromique sec et d'arsenic, la combinaison du chrome et de l'arsenic se produit avec une vive lumière. Il reste

de l'arséniure de chrome et il se forme des composés oxygénés de l'arsenic. En même temps, une partie de ce dernier corps est volatilisée et vient se condenser dans les parties froides de l'appareil.

Azote. — L'azote n'a pas d'action sur l'acide chromique.

ACTION DES MÉTAUX

L'acide chromique fondu et maintenu vers 200 degrés agit avec la plus grande énergie sur les métaux facilement oxydables. Avec le sodium, par exemple, il se produit une explosion accompagnée d'un grand dégagement de chaleur et de lumière. Il reste, après la réaction, un mélange de chromate de potasse et de sesquioxyde de chrome.

Le fer porphyrisé ou réduit par l'hydrogène, mélangé d'acide chromique et légèrement chauffé, dégage une telle quantité de chaleur que la masse devient incandescente, et que le tube à essai dans lequel se fait l'expérience est complètement déformé.

Le zinc et le cuivre sont oxydés moins vivement. L'or n'est pas attaqué.

ACTION DES HYDRACIDES

Sous l'action de l'acide chlorhydrique sec, l'acide chromique donne à froid d'abondantes fumées rouges se condensant en un liquide bouillant à 108 degrés qui est l'acide chlorochromique CrO^2Cl [H. Moissan].

Si l'on chauffe légèrement le tube horizontal dans lequel se fait la réaction, cette dernière s'accélère et l'on obtient en peu d'instants une quantité assez forte d'acide chlorochromique.

$$CrO^3 + HCl = CrO^2Cl + HO.$$

La quantité d'eau mise en liberté réagit sur une portion de l'acide chlorochromique, et l'on trouve à la fin de l'expérience, à la place de l'acide chromique, une matière d'apparence huileuse entièrement soluble dans l'eau et dont l'analyse n'a pas été faite.

Cette matière visqueuse, de couleur foncée, peut encore s'obtenir en chauffant, en tube scellé à 100 degrés, une petite quantité d'eau en présence d'un excès d'acide chlorochromique [H. Moissan].

Si l'on maintient à l'ébullition pendant plusieurs heures une solution d'acide chromique additionnée d'acide chlorhydrique, le chrome est entièrement transformé en sesquichlorure et il se dégage du chlore.

Dans cette réaction, il commence d'abord par se faire le composé CrO^2Cl qui se détruit en présence de l'acide chlorhydrique, et fournit finalement l'hydrate de sesquichlorure de chrome.

$$CrO^3 + HCl = CrO^2Cl + HO$$

$$2(CrO^2Cl) + H^2Cl^2 = Cr^2Cl^3 + 2HO + Cl.$$

Si la solution d'acide chromique est assez étendue, et qu'on la porte à l'ébullition en présence d'acide iodhydrique ou bromhydrique, on obtient de même du sesquiiodure ou du sesquibromure de chrome.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE

L'acide sulfurique anhydre peut s'unir à l'acide chromique et fournir un composé de formule $CrO^3, 3SO^3$ [Schrötter].

En mélangeant équivalents égaux d'acide chromique et d'acide sulfurique monohydraté, Gay-Lussac a obtenu des prismes quadrangulaires rouges dont l'analyse correspondait à la formule

$$CrO^3, SO^3HO$$

[Gay-Lussac. *Ann. de ch. et de ph.* (2), t. XVI, p. 102].

Cette étude a été reprise par Bolley, qui est arrivé au même résultat que Gay-Lussac pour ce qui concerne le composé précédent. Cette combinaison d'acide chromique et d'acide sulfurique mise en présence d'une petite quantité d'eau se dédouble et laisse déposer peu à peu son acide chromique.

Outre ce composé, Bolley admettrait l'existence d'acides doubles formés par l'union de 1 équivalent d'acide sulfurique et de 1, 2 ou 3 équivalents d'acide chromique. Tous ces corps seraient décomposés par l'eau, ce qui expliquerait pourquoi l'acide chromique se dépose lorsque l'on mélange de l'acide sulfurique concentré et une solution aqueuse de bichromate de potasse.

Lorsqu'on chauffe un mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'oxygène et il se forme du sulfate de sesquioxyde de chrome.

$$2CrO^3 + 3SO^3 = Cr^2O^3,3SO^3 + 3O.$$

ACTION DES RÉDUCTEURS

Acide sulfureux. — Lorsqu'on fait arriver un courant d'acide sulfureux
1 d'acide chromique, ce dernier corps cède son oxygène, et il se forme de l'acide sulfurique. Il se précipite en même temps un chromate d'oxyde de chrome qui se redissout ensuite en présence d'un excès de gaz sulfureux.

Acide sulfhydrique. — Une solution d'acide chromique oxyde rapidement l'acide sulfhydrique ; il se forme de l'eau et de l'acide sulfurique, et un précipité qui est un mélange de soufre et de sesquioxyde de chrome hydraté.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — D'après Berzélius, quand on fait réagir une solution d'acide chromique sur une solution très étendue de sulfhydrate d'ammoniaque, la liqueur prend une couleur brune due à la formation d'un sulfochromate. En même temps, il se forme un abondant précipité gris verdâtre qui a

l'aspect d'un mélange de soufre et de sesquioxyde de chrome, et qui se convertit effectivement en un pareil mélange pendant qu'il est lavé et séché. Mais immédiatement après sa formation, il ne paraît pas être composé de même, car il produit, avec la potasse caustique, une solution d'un beau vert pré, tandis qu'il reste de l'hydrate chromique que l'alcali n'attaque pas. Si l'on ajoute quelques gouttes d'acide à cette liqueur verte alcaline, il se dégage de l'hydrogène sulfuré, du soufre se précipite et il reste en solution un sel chromique vert. Ce sulfure vert est insoluble dans l'ammoniaque caustique, ainsi que dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Ammoniaque. — Le gaz ammoniac sec réagit vivement sur l'acide chromique. Ce dernier corps se décompose avec dégagement de lumière, et il reste du sesquioxyde de chrome [Unverdorben].

Cette décomposition explosive est due à la grande quantité de chaleur mise en liberté, ainsi que l'a démontré M. Berthelot :

$$Cr^2O^7, AzH^4 = Cr^2O^3 + Az + 4HO \text{ gaz, dégagerait } + 59 \text{ cal.} + Q,$$

Q représentant la quantité de chaleur dégagée par la transformation de l'oxyde de chrome précipité en oxyde calciné.

D'après les chaleurs spécifiques connues des produits, cette quantité de chaleur les porterait à une température voisine de 1 150 degrés $+ \frac{Q}{54}$; ce qui explique le caractère explosif de la réaction et l'incandescence. Elles résultent essentiellement de la combustion interne, effectuée entre l'ammoniaque et l'acide chromique. La réaction directe de ces deux corps, en l'absence de l'eau, dégagerait près du double :

$$2CrO^3 \text{ solide} + AzH^3 \text{ gaz} = Cr^2O^3 + 3HO \text{ gaz}, + 75 \text{ cal. } 5 + Q$$

[Berthelot. *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 542].

Hydrogène arsénié. — Ce gaz ne produit pas de réaction en présence d'une solution d'acide chromique. Si l'on fait agir l'hydrogène arsénié sur une solution alcaline d'un chromate, on obtient un précipité contenant de l'arsenic et de l'hydrate de sesquioxyde de chrome.

Action de l'alcool. — Si l'on place de l'acide chromique sec dans une petite capsule et qu'on y verse goutte à goutte de l'alcool absolu, la réaction se produit avec dégagement de lumière; l'alcool prend feu et l'acide chromique devient incandescent. Il se forme en même temps de l'aldéhyde, de l'acide et de l'éther acétique. Il reste dans la capsule du sesquioxyde de chrome.

On peut modérer la réaction en employant de l'alcool renfermant une petite quantité d'eau, et en mettant peu d'acide chromique en présence d'un excès d'alcool. Sous l'action de la chaleur ou de la lumière, la dissolution d'acide chromique est réduite, et elle se prend assez rapidement en une gelée brune de chromate de sesquioxyde de chrome $2CrO^3, Cr^2O^3, 9HO$.

D'après Traube [*Ann. de Millon*, 1849, p. 148], on obtient plus rapidement ce composé en chauffant de l'alcool avec une solution étendue d'acide chromique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'aldéhyde et d'acide acétique.

Si dans cette réaction l'on remplace l'acide chromique par un mélange de bichromate de potasse, d'acide sulfurique et d'eau, l'expérience se fait plus régulièrement ; on obtient de l'aldéhyde, de l'acide et de l'éther acétique, et, comme résidu, une solution de sulfate de sesquioxyde de chrome [Dœbereiner].

Ce pouvoir oxydant de l'acide chromique a été souvent utilisé dans les recherches de chimie organique, nous n'avons pas à nous y arrêter dans cet article.

ACIDE PERCHROMIQUE

En 1847, Barreswil démontra que si l'on mélange des solutions étendues d'acide chromique et d'eau oxygénée, on voit apparaître une coloration bleue qui se détruit rapidement au sein du liquide qui l'a produite. L'éther agité avec ce liquide, au moment de la réaction, prend une teinte bleue. Barreswill ne put obtenir de combinaison définie de ce nouveau composé, mais d'après le volume d'oxygène dégagé par le liquide bleu, mélangé d'un excès d'eau oxygénée, il fut amené à lui donner la formule Cr^2O^7, et à le considérer comme l'acide perchromique.

On sait que cette coloration bleue constitue une réaction d'une extrême sensibilité, soit pour reconnaître des traces de chrome à l'état d'acide chromique, soit, comme l'a conseillé Schœnbein, pour déceler une très petite quantité d'eau oxygénée.

M. Moissan a repris dernièrement l'étude de ce composé et est arrivé à l'isoler en évaporant dans le vide sec, au moyen de la trompe, le liquide éthéré bleu maintenu à une température de — 20 degrés.

Dans ces conditions, on voit des gouttelettes huileuses, d'un bleu indigo foncé, descendre le long des parois du tube dans lequel se fait l'expérience, et se réunir au fond en un liquide coulant difficilement. Lorsque tout l'éther est évaporé, ce liquide peut être conservé quelque temps dans le mélange réfrigérant.

Il présente une certaine viscosité, est doué d'une couleur bleu foncé, et, en présence du sodium, il dégage de l'hydrogène. Repris par l'éther, il fournit une solution bleue analogue au liquide primitif. Aussitôt que la température s'élève, des bulles de gaz se dégagent et, en moins de dix minutes, la décomposition est complète ; il ne reste que de l'acide chromique.

La solution éthérée bleue, mise en présence d'acide phosphorique, et en général de tous les corps avides d'eau, se décompose avec dégagement d'oxygène. Les acides et les bases la détruisent immédiatement. Le bioxyde de plomb donne naissance, dans la solution éthérée, à un dégagement rapide d'oxygène. Il en est de même du charbon et du bioxyde de manganèse. Le minium et l'oxyde de mercure la décomposent aussi, mais moins rapidement que les corps précédents. Le sodium la détruit aussitôt avec formation d'un mélange gazeux d'hydrogène et d'oxygène. Cette solution bleue blanchit la peau à la façon de l'eau oxygénée.

Comme l'instabilité de la matière bleue isolée ne permettait pas de la manier avec facilité, M. Moissan a eu recours, pour en fixer la composition, à la solution éthérée. Cette dernière est introduite dans un tube rempli de mercure et décomposée par un fragment de potasse.

Le volume d'oxygène recueilli, ramené à o degré et à 760 millimètres de pression, éloigne absolument l'interprétation qui faisait du composé bleu un acide de formule Cr^2O^7.

Ces expériences, répétées un grand nombre de fois sur des solutions éthérées dont la teneur en chrome variait beaucoup, ont conduit M. Moissan à regarder le produit bleu qu'il a pu isoler, comme étant une combinaison d'acide chromique et d'eau oxygénée de formule CrO^3, HO^2 [H. Moissan. *Sur la coloration bleue obtenue par l'action de l'acide chromique sur l'eau oxygénée. Comptes rendus*, t. XCVII, p. 96].

SULFURES DE CHROME

PROTOSULFURE DE CHROME (CrS)

Lorsqu'on maintient le sesquisulfure de chrome dans un courant d'hydrogène à haute température, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et du soufre, et il reste une matière noire qui a la composition du protosulfure. Cette poudre se grille facilement en se transformant en sesquioxyde et, chauffée dans un courant de chlore, elle fournit du sesquichlorure de chrome. Chauffée dans un tube fermé, elle ne dégage point de soufre comme le sesquisulfure. Les acides l'attaquent difficilement [H. Moissan].

On peut préparer aussi le protosulfure de chrome en chauffant à 440 degrés le protochlorure de chrome dans un courant d'hydrogène sulfuré. Il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il reste dans le tube une matière d'un gris noir ayant en partie conservé l'aspect micacé du protochlorure, et qui a les mêmes propriétés que le protosulfure amorphe obtenu précédemment [H. Moissan].

Enfin, on peut obtenir un protosulfure de chrome hydraté en précipitant un sel de protoxyde de chrome par un sulfure alcalin. Il se forme dans ces onditions un précipité noir insoluble dans un excès de réactif.

$$CrCl + KS = CrS + KCl.$$

SESQUISULFURE DE CHROME (Cr^2S^3)

Préparation. — On peut obtenir ce composé en portant o sesquichlorure de chrome au rouge dans un courant d'hydrogène sulfuré [Harten].

Cette réaction peut se faire à la température d'ébullition du soufre à 440 degrés. On obtient ainsi un sulfure en paillettes noires, brillantes, qui ont gardé la forme cristalline du chlorure et qui, par calcination à l'air, se transforment en sesquioxyde conservant toujours l'apparence nacrée du chlorure qui a servi de point de départ. C'est là un phénomène d'épigénie double bien commun dans les transformations d'oxydes en sulfures [H. Moissan].

On peut encore préparer le sesquisulfure de chrome en maintenant à 440 degrés

dans un courant d'hydrogène sulfuré l'hydrate de sesquioxyde de chrome [H. Moissan].

Enfin, on peut l'obtenir en exposant le sesquioxyde de chrome, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, à l'action des vapeurs de sulfure de carbone.

Lorsqu'on verse un sulfure soluble dans un sel de sesquioxyde de chrome, il se dégage de l'acide sulfhydrique et il se dépose de l'hydrate de sesquioxyde qui ne renferme pas de sulfure de chrome.

$$Cr^2O^3, 3SO^3, nHO + 3KS + 3HO = 3HS + 3(KO, SO^3) + Cr^2O^3, nHO.$$

En traitant une solution d'acide chromique par l'hydrogène sulfuré ou le sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient des composés sulfurés du chrome incomplètement étudiés, et qui mériteraient de nouvelles recherches [Berzélius. *Traité de chimie*, t. II, p. 311].

Propriétés. — Le sesquisulfure de chrome est très difficilement attaquable par les acides, excepté par l'acide azotique et surtout l'eau régale qui le dissolvent en fournissant une solution chromique. Chauffé légèrement dans un courant de chlore, il devient incandescent et se transforme en sesquichlorure de chrome. Calciné au contact de l'air, il dégage de l'acide sulfureux et laisse un résidu vert de sesquioxyde ; à l'abri de l'air, il donne du soufre et fournit un composé moins sulfuré.

Ce sulfure de chrome peut produire des sulfures doubles avec les alcalis. Si l'on projette du sesquisulfure de chrome dans du sulfure de potassium fondu, on obtient, en reprenant la masse par l'eau, une poudre rouge à aspect cristallin qui n'est stable que dans une solution de sulfure alcalin, et que l'eau décompose en la dédoublant en sulfure de chrome et sulfure alcalin [H. Moissan].

SULFURE DE CHROME PYROPHORIQUE (Cr^4S^3)

Ce composé s'obtient en réduisant le sulfate de sesquioxyde de chrome dans l'hydrogène. Il est de couleur noire, présente un aspect boursouflé et brûle au contact de l'air en donnant de vives étincelles. Les produits de la combustion sont du gaz sulfureux et du sesquioxyde de chrome [Kopp. *Comptes rendus*, t. XVIII, p. 1156]. En présence du chlore, ce sulfure prend feu et se transforme en sesquichlorure.

SÉLÉNIURES DE CHROME

Protoséléniure de chrome. — On le prépare comme le protosulfure en chauffant le protochlorure dans l'hydrogène sélénié, ou bien en réduisant par l'hydrogène pur le sesquiséléniure de chrome.

Poudre noire se grillant très bien et attaquée facilement par le chlore.

Sesquiséléniure de chrome. — On peut l'obtenir conservant la forme cris-

talline du sesquichlorure en chauffant ce dernier dans un courant d'hydrogène sélénié. C'est une matière noire, ressemblant assez au sulfure correspondant, qui se grille avec la plus grande facilité en laissant un sesquioxyde de chrome d'une très belle couleur verte. Le sesquiséléniure de chrome amorphe s'obtient en chauffant dans un tube de verre du sesquioxyde de chrome non calciné, au contact de vapeurs de sélénium entraînées par un courant de gaz hydrogène ou azote. C'est une poudre de couleur marron foncé, difficilement attaquable par les acides, qui, chauffée dans un tube à l'abri de l'air, abandonne une partie de son sélénium [H. Moissan. *Comptes rendus*, 5 avril 1880].

COMBINAISONS DU CHROME AVEC LE CHLORE, LE BROME, L'IODE ET LE FLUOR

CHLORURES DE CHROME

PROTOCHLORURE DE CHROME

Protochlorure de chrome anhydre (CrCl). — Préparation. — On peut préparer ce composé :

1° En faisant passer à haute température un volume limité de chlore sur un excès de sesquioxyde de chrome mélangé de charbon [Peligot];

2° En réduisant le sesquichlorure de chrome par l'hydrogène au rouge sombre [Möberg, Peligot];

3° Par l'action de l'acide chlorhydrique au rouge sombre sur le chrome métallique [H. Moissan];

4° En faisant passer des vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque sur du sesquichlorure de chrome maintenu au rouge [H. Moissan].

Nous allons donner quelques détails sur ces préparations. La première a permis à M. Peligot de découvrir le protochlorure et les sels de protoxyde de chrome. Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec sur un mélange de sesquioxyde de chrome et de charbon, ce mélange étant chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, il se sublime un chlorure en belles écailles de couleur violette ayant pour formule Cr^2Cl^3. Outre ce chlorure, il se produit le plus souvent, dans l'opération qui lui donne naissance, un autre corps chloré qui, avant M. Peligot, avait échappé à l'attention des chimistes et dont la production précède celle du chlorure violet. C'est une substance blanche, cristallisée ou fondue, qui s'altère rapidement en présence de l'air humide et dont la composition conduit à la formule CrCl [*Recherches sur le chrome*, par M. Peligot. *Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XII, p. 529, 1844].

L'action d'un courant d'hydrogène sur le sesquichlorure de chrome porté au rouge sombre a été indiquée tout d'abord par Möberg [*Journal für prakt. Chem.* t. XXIX, 1843].

Nous devons rappeler à ce sujet que des recherches sur le chrome avaient été entreprises simultanément à Helsingfors par Möberg et à Paris par M. Peligot.

Möberg étudiait le sesquichlorure et les oxychlorures de chrome. C'est même en vue d'obtenir un de ces derniers corps qu'il a chauffé le sesquichlorure de chrome dans un courant d'hydrogène impur. Le composé qu'il a obtenu ainsi renfermait 7 pour 100 de matière insoluble, fournissait avec l'eau une solution verte, en un mot n'avait pas les propriétés du protochlorure de chrome. A la fin de ses re-

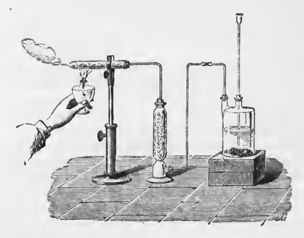


Fig. 4.

cherches, publiées en 1843, Möberg se demandait si le protochlorure pouvait exister.

Pendant ce temps, M. Peligot obtenait ce protochlorure soupçonné par Möberg, l'analysait, en donnait les propriétés, l'étudiait complètement et s'en servait pour préparer les sels de protoxyde de chrome, et pour déterminer l'équivalent de ce métal. Les recherches de M. Peligot étaient entièrement publiées en octobre 1844.

Du reste nous aurons l'occasion de revenir sur l'historique de cette question en décrivant les sels de protoxyde de chrome.

Pour préparer le protochlorure de chrome par réduction du sesquichlorure, il faut employer de l'hydrogène sec et entièrement dépouillé d'oxygène. Le gaz hydrogène, produit au moyen du zinc et de l'acide sulfurique, dans l'appareil de Deville, se purifie dans une solution concentrée de permanganate de potasse, se dessèche sur de la potasse caustique, traverse ensuite une colonne de cuivre chauffée au rouge et enfin un nouveau tube à potasse caustique. Les différentes parties de l'appareil sont réunies par des tubes de plomb, les jointures sont mastiquées à la cire et les bouchons de liège recouverts de vernis. Le sesquichlorure de chrome à réduire est placé dans un tube de verre et chauffé sur une grille à gaz. On obtient, en opérant ainsi, un protochlorure de chrome très blanc, se dissolvant sans résidu au contact d'eau saturée d'acide carbonique.

Dans cette préparation on fait agir un corps gazeux, l'hydrogène, sur un corps solide, le sesquichlorure de chrome. De plus, une fraction très faible de l'hydrogène dégagé joue un rôle dans la réduction. De sorte que pour obtenir une centaine de grammes de protochlorure de chrome, il faut employer un très grand volume d'hydrogène pur et sec.

M. H. Moissan a simplifié cette préparation en choisissant comme réducteur un corps solide, le chlorhydrate d'ammoniaque, qui fournit avec facilité, par une élévation de température, tout l'hydrogène nécessaire à la réduction.

Dans un tube de verre de Bohême, contenant du sesquichlorure de chrome porté au rouge, on fait passer des vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque; le sesquichlorure est réduit, et il se forme du protochlorure se présentant en paillettes blanches, micacées, ayant conservé la forme du sesquichlorure employé. Ce composé, entièrement soluble dans l'eau, fournit à l'abri de l'air une solution d'une belle couleur bleue.

Pour obtenir de plus grandes quantités de protochlorure de chrome, M. H. Moissan conseille de se servir d'une cornue de terre tubulée, portant un tube de porcelaine vertical que l'on peut déboucher à volonté. Le col de la cornue est placé dans une allonge inclinée qui sert à condenser l'excès de chlorhydrate d'ammoniaque, et qui laisse dégager les gaz formés. L'appareil étant à moitié rempli de sesquichlorure de chrome pur et sec, mélangé d'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, est porté au rouge et on laisse tomber de temps en temps, par le tube, des fragments de chlorhydrate d'ammoniaque qui se volatilisent, se décomposent en partie et réduisent le chlorure. On peut obtenir, en opérant de cette manière, de 400 à 500 grammes de protochlorure de chrome fondu, très dense, cristallisé en longues aiguilles opaques, enchevêtrées et contenant une petite quantité de sesquioxyde [*Préparation et propriétés des sels de protoxyde de chrome*, par M. H. Moissan. *Ann. de ch. et de ph.* (5), t. XXV, p. 401, 1882].

Nous avons vu précédemment que l'on pouvait encore obtenir le protochlorure de chrome en traitant le métal maintenu au rouge par un courant d'acide chlorhydrique sec.

Le chrome est placé dans un tube de verre vert, on le porte au rouge, et sous l'action du gaz acide chlorhydrique, on voit le métal se recouvrir rapidement d'efflorescences blanches bien cristallisées. Le charbon combiné au chrome, sans doute à l'état graphitoïde, tache de points noirs ces cristaux blancs; il reste insoluble lorsqu'on reprend le tout par l'eau [H. Moissan].

Cette préparation se fait aussi facilement que celle du protochlorure de fer, lorsqu'on emploie la fonte de chrome préparée par le procédé de Deville. Elle fournit un protochlorure de chrome pur, et qui reste absolument stable dans une atmosphère de gaz acide chlorhydrique au rouge. Au contraire, dans la réduction du sesquichlorure par l'hydrogène, le protochlorure formé continue à perdre du chlore à l'état d'acide chlorhydrique, si l'on prolonge la réduction pendant plusieurs heures. Il peut donc, dans ce cas, se former un sous-chlorure de chrome, et l'on est moins certain de la pureté du protochlorure obtenu.

Propriétés. — Le protochlorure de chrome anhydre se présente, tantôt sous la forme de cristaux très fins, blancs et soyeux, tantôt en masses fondues, incolores, à texture fibreuse.

Stable en présence de l'air sec, il ne tarde pas à s'altérer dans l'air humide. Aussitôt que le protochlorure de chrome est hydraté, il absorbe avec énergie l'oxygène de l'atmosphère et fournit un oxychlorure de formule Cr^2OCl^3 [Peligot]. Chauffé à 440 degrés dans un courant d'hydrogène sulfuré, le protochlorure de

chrome dégage de l'acide chlorhydrique et fournit un sulfure de chrome, d'un gris noir, ayant en partie conservé l'aspect micacé du protochlorure [H. Moissan]. Chauffé dans un courant de chlore, le protochlorure se transforme en sesquichlorure.

En présence de l'eau, le protochlorure de chrome fournit une solution bleue, qui verdit rapidement au contact de l'oxygène de l'air. Si l'on veut éviter cette oxydation, il faut employer de l'eau saturée d'acide carbonique, ou du moins ne contenant pas d'oxygène en solution.

La dissolution bleue du protochlorure de chrome, conservée à l'abri du contact de l'air, offre les caractères suivants.

Elle fournit avec la potasse un précipité brun d'hydrate de protoxyde de chrome qui, en présence de l'eau, se transforme rapidement en oxyde magnétique hydraté de chrome Cr^3O^4HO [Peligot].

Avec l'ammoniaque, le précipité est blanc verdâtre et ressemble beaucoup au sesquioxyde de chrome hydraté; il est néanmoins plus clair; il n'y a pas d'hydrogène dégagé. Un mélange d'ammoniaque et de sel ammoniac donne une liqueur bleue qui rougit en s'oxydant à l'air.

Le monosulfure de potassium fournit un précipité noir, contenant du soufre, insoluble dans un excès de sulfure. On sait que ce réactif donne avec les sels chromiques un précipité de sesquioxyde.

Le cyanoferrure de potassium précipite en jaune verdâtre la dissolution du protochlorure de chrome.

Avec l'acétate de soude on obtient un précipité rouge cristallin d'acétate de protoxyde de chrome $C^4H^3CrO^4$, HO [Peligot].

Cette dissolution est assurément l'un des corps réductifs les plus puissants qu'on connaisse.

Elle fournit, avec le chromate neutre de potasse, un précipité brun, formé probablement d'oxyde magnétique, soluble dans un excès de réactif. La liqueur devient verte et offre alors les caractères des sels de sesquioxyde de chrome.

Elle verdit immédiatement sous l'influence du chlore. Elle fait naître un précipité de calomel dans une solution de sublimé corrosif [Peligot].

En présence du protochlorure d'étain, on obtient immédiatement ce métal sous forme de précipité très léger [Lœwel].

Une solution très étendue de protochlorure dissout avec facilité le sesquichlorure de chrome qui est insoluble dans l'eau [Peligot]. Nous reviendrons sur ce phénomène en décrivant les propriétés du sesquichlorure de chrome.

Les matières colorantes, telles que l'alizarine et ses dérivés, sont à la fois réduites et dissoutes par une solution de protochlorure de chrome. Elles fournissent des solutions jaunes qui se réoxydent à l'air, et prennent alors des nuances spéciales pour chaque matière colorante. L'alizarine, l'isopurpurine ou anthrapurpurine, la mononitroalizarine, la purpurine en pâte à 10 pour 100, se dissolvent en jaune brun dans une solution de chlorure chromeux. La solution étendue de l'alizarine devient rouge violacé à l'air; celle de l'isopurpurine, rouge pourpre; celle de la mononitroalizarine, rouge orangé virant au brun ; celle de la purpurine, rouge orangé vif.

Au lieu d'employer une solution de chlorure chromeux, on peut faire réagir directement sur le corps à réduire un mélange de chlorure chromique et de

zinc. On réduit ainsi facilement l'indigo à la température d'ébullition. Le bleu méthylène est décoloré et reprend sa couleur bleue à l'air. Le noir d'aniline est assez rapidement décoloré en donnant du gris qui remonte ensuite au noir [Dupuy. *Sur les propriétés réductrices du chlorure chromeux. Bull. de la Soc. indust. de Mulhouse*, t. XLVIII, p. 958].

Protochlorure de chrome hydraté. — On peut obtenir rapidement une solution de protochlorure de chrome en réduisant par le zinc une solution acide de sesquichlorure de chrome maintenue à l'abri de l'air. Il se dégage de l'hydrogène en abondance, et deux heures après, la solution verte a pris une belle couleur bleue.

Cette réaction, qui s'applique à différents sels de sesquioxyde, a été indiquée par Lœwel dans un mémoire publié aux *Annales de chimie*, en 1854, et aux *Comptes rendus* de l'Académie des sciences, en 1855 [*Note sur l'action que le zinc et le fer exercent sur les dissolutions des sels sesquioxyde de chrome*, par M. Henri Lœwel. *Ann. de ch. et ph.* (3), t. XL, p. 42].

Nous devons ajouter que, à propos de ses recherches sur la glucine et ses combinaisons, M. Debray, vers la même époque, avait étudié l'action du zinc sur les solutions des sels de sesquioxyde de chrome. Ce savant était arrivé au même résultat que Lœwel, et dans son mémoire publié aux *Annales* de 1855, il donne sur ce sujet les détails suivants : « En opérant sur l'alun de chrome, j'avais obtenu le sulfate de protoxyde de chrome qui m'avait permis de préparer l'acétate de protoxyde de chrome avec facilité. Ce résultat, que j'avais fait connaître à plusieurs personnes, a été indiqué par M. Deville dans les leçons qu'il a faites à la Sorbonne en 1852; l'expérience fut même répétée dans son cours. Désirant compléter mes recherches, je ne leur donnai point d'autre publicité. M. Lœwel, qui les ignorait certainement, a observé les mêmes faits et le détail de ses expériences se trouve consigné dans un mémoire intéressant inséré dans les *Annales*. »

Nous traiterons avec détails des expériences de Lœwel à propos de l'action du zinc sur la solution de sesquichlorure de chrome.

Pour obtenir une solution de protochlorure de chrome par réduction par le zinc, on prend un ballon d'un litre dont le bouchon porte deux tubes. Le premier est droit et plonge au fond du ballon, il servira à verser un peu d'acide chlorhydrique pour activer le dégagement d'hydrogène. Le deuxième est recourbé en forme de siphon ; il servira tout d'abord à donner une issue à l'hydrogène qui va se dégager.

On place dans cet appareil 150 à 200 grammes de grenaille de zinc distillé, puis 800 à 900 grammes de solution de sesquichlorure de chrome. On ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique par le tube droit, le liquide s'échauffe et l'hydrogène se dégage assez rapidement.

La réduction est terminée lorsque le liquide est devenu d'une belle couleur bleue. On fait alors descendre le tube recourbé jusqu'au fond du ballon. On met le tube droit en communication par un caoutchouc avec un appareil à acide carbonique, et l'on décante la solution de protochlorure de chrome, mélangée de chlorure de zinc, dans des flacons remplis d'acide carbonique.

En préparant ainsi une solution concentrée et chaude de protochlorure de chrome, M. Moissan a pu obtenir par refroidissement un hydrate cristallisé répondant à la formule CrCl, 6HO. Il se présente sous la forme de cristaux bleus,

paraissant appartenir au système du prisme oblique à base rectangle. Au contact de l'air, ces cristaux s'échauffent, fondent et se détruisent immédiatement en fournissant un liquide vert.

Cet hydrate peut aussi être obtenu en dissolvant le protochlorure de chrome anhydre dans une petite quantité d'eau [H. Moissan].

SESQUICHLORURE DE CHROME

Sesquichlorure de chrome anhydre (Cr^2Cl^3)

Historique. — Le sesquichlorure anhydre a été entrevu par Gaultier de Claubry en 1820. En calcinant fortement du sesquichlorure de chrome hydraté, il obtint « sur les parois de la cornue, un chlorure en aiguilles d'une couleur fleur de pêcher » dont il ne fait pas autrement mention [*Note sur la décomposition du chlorure de chrome par la chaleur*, par M. H. Gaultier de Claubry. *Ann. de ch. et de ph.*, t. XLV, p. 109, 1830].

C'est à Œrsted que l'on doit la préparation et l'analyse du sesquichlorure de chrome.

Formation. — Le sesquichlorure du chrome s'obtient;

1° Par l'action d'un courant de chlore sur un mélange intime de charbon et de sesquioxyde de chrome maintenu au rouge [Œrsted];

2° En attaquant le chrome métallique par du chlore sec au rouge sombre;

3° En maintenant à 440 degrés dans un courant de chlore sec du sesquioxyde de chrome non calciné [H. Moissan];

4° Par l'action du trichlorure de phosphore sur l'acide chlorochromique [Michaelis], ou du chlore sur le protochlorure;

5° En calcinant à l'abri de l'air l'hydrate de sesquichlorure de chrome [Gaultier de Claubry], ou mieux en le chauffant dans un courant de chlore.

Préparation. — On prépare le sesquichlorure de chrome en faisant réagir le chlore sur un mélange de charbon et de sesquioxyde de chrome fortement chauffé. Le chlorure se sublime et il se dégage de l'oxyde de carbone.

$$Cr^2O^3 + 3C + 3Cl = 3CO + Cr^2Cl^3.$$

On fait un mélange d'un quart de charbon ou de noir de fumée et de trois quarts de sesquioxyde de chrome. Cette poudre est agglutinée au moyen d'un peu d'huile et l'on en fait des boulettes qui sont calcinées dans un creuset fermé. Après leur refroidissement, on les introduit dans une cornue en grès tubulée, dont le col porte une allonge en verre. On fait traverser l'appareil par un courant rapide de chlore bien desséché et l'on porte la cornue au rouge. Il se sublime de belles lames de couleur fleur de pêcher de sesquichlorure de chrome.

Lorsqu'on veut préparer de grandes quantités de sesquichlorure de chrome, Wœhler conseille le dispositif suivant. Un mélange d'oxyde de chrome, de charbon

et d'empois d'amidon est façonné en petites masses arrondies ; celles-ci sont calcinées à l'abri de l'air et introduites après refroidissement dans un creuset dont le fond est traversé par un tube de porcelaine maintenu au moyen d'un lut réfractaire. Sur l'extrémité supérieure de ce tube, qui dépasse à peine le fond de l'appareil, on a placé un petit creuset de porcelaine renversé qui permettra au courant de chlore de se répandre plus uniformément dans la masse. Sur le grand creuset qui contient le mélange, on lute ensuite un autre creuset renversé, dont le fond est percé d'une ouverture destinée à donner passage à l'oxyde de carbone et à l'excès de chlore.

Ces creusets étant placés sur la grille d'un fourneau à vent ordinaire, on met l'extrémité inférieure du tube de porcelaine en communication avec un appareil à chlore sec. On porte ensuite le creuset inférieur au rouge ; le feu est réglé de telle manière, que le sesquichlorure de chrome se condense dans la partie supérieure de l'appareil qui sert de récipient, et qui doit atteindre à peine le rouge sombre.

Comme le sesquichlorure de chrome se transforme en sesquioxyde lorsqu'on le chauffe en présence de l'air, il est important de laisser refroidir l'appareil dans un courant de chlore.

Le chlorure, préparé dans ces conditions, doit être lavé à l'eau, car il renferme du chlorure d'aluminium provenant du creuset. Il ne faut pas oublier que lorsqu'on traite par l'eau un mélange de protochlorure et de sesquichlorure, ce dernier entre aussitôt en solution. De telle sorte que nous devons éviter avec soin, dans cette préparation, la formation du protochlorure de chrome qui se produira certainement si nous n'employons pas un grand excès de chlore.

Pour éviter cette dissolution du sesquichlorure de chrome dans l'eau, causée par la présence d'une petite quantité de protochlorure, M. Peligot conseille de retirer de l'appareil la masse de cristaux violets, de la diviser et de l'étendre sur du papier non collé. On renouvelle de temps à autre les surfaces et le tout est conservé pendant plusieurs jours au contact de l'air.

Il arrive presque toujours que le papier présente çà et là des taches vertes, qui résultent de l'action dissolvante du protochlorure sur les cristaux violets qui l'entourent, et avec lesquels il se trouve intimement mélangé ; mais comme cette action se passe dans une sphère limitée, elle permet de conserver à l'état insoluble la plus grande partie du sesquichlorure violet ; un autre procédé, qui réussit également bien et qui a l'avantage d'être plus rapide, consiste à broyer les cristaux violets avec de l'eau tenant du chlore en dissolution [Peligot. *Sur les chlorures de chrome. Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XVI, p. 300, 1846].

On peut aussi obtenir le sesquichlorure de chrome en très beaux cristaux en maintenant un fragment de chrome dans un courant de chlore à 600 degrés.

Nous avons déjà vu à propos du protochlorure de chrome que M. Moissan avait indiqué comme moyen de préparation l'action de l'acide chlorhydrique sec sur le chrome au rouge sombre. Cette attaque du chrome métallique par le chlore et l'acide chlorhydrique est donc identique en tous points à celle des mêmes gaz sur le fer. On peut obtenir par ces procédés avec la même facilité les chlorures $CrCl$ — $FeCl$ et Cr^2Cl^3 — Fe^2Cl^3, parfaitement purs et cristallisés.

Propriétés. — Ce composé se présente en lames minces, brillantes, cristallines, d'une belle couleur fleur de pêcher.

Ces lamelles, douces au toucher comme le talc, sont transparentes sous une faible épaisseur; en masse, elles sont opaques. Leur densité est de 2,357 à 17°2 [Clarke].

Chauffées dans un gaz inerte ou dans un courant de chlore, elles se subliment dès le rouge sombre. Elles sont insolubles dans l'eau froide, l'alcool et l'éther.

Calciné à l'air, le sesquichlorure de chrome se transforme en oxyde d'une belle couleur verte.

Chauffé à 440 degrés dans un courant d'oxygène sec, le sesquichlorure de chrome se transforme en acide chlorochromique [H. Moissan]. Il en est de même dans le chlore humide à 440 degrés, qui fournit, par une réaction secondaire, l'oxygène nécessaire à cette transformation.

Dans un courant d'hydrogène sulfuré au rouge sombre, il fournit du sesquisulfure de chrome [Harten].

Dans un courant de gaz ammoniac sec, à haute température, il donne de l'azoture de chrome [Schrœtter].

Maintenu au rouge sombre dans une atmosphère d'hydrogène, il est réduit et fournit le protochlorure de chrome [Möberg, Peligot]. Il en est de même lorsqu'on le chauffe en présence du chlorhydrate d'ammoniaque [H. Moissan].

Chauffé en tube scellé avec l'alcool éthylique, le sesquichlorure de chrome fournit du chlorure d'éthyle.

Action d'une solution de protochlorure de chrome sur le sesquichlorure de chrome anhydre.

Le sesquichlorure de chrome est complètement insoluble dans l'eau distillée à la température ordinaire. A 100 degrés, l'eau en dissout une très petite quantité. La dissolution est plus accentuée si l'on porte à 200 degrés en tube scellé le mélange d'eau et de sesquichlorure de chrome [Pelouze. *Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XIV, p. 247, 1845]. Dans ces conditions, on peut obtenir aisément un liquide vert renfermant 10 pour 100 de chlorure chromique.

Mais à propos de cette solubilité, il est un fait curieux, encore inexpliqué, dont on doit la découverte à M. Peligot.

Tandis que le sesquichlorure est complètement insoluble dans l'eau froide, il se dissout rapidement dans une solution au dix-millième de protochlorure de chrome. Il en résulte une liqueur verte qui se produit avec un grand dégagement de chaleur, et qui offre les caractères chimiques du sesquichlorure de chrome hydraté que l'on obtient par voie humide, en traitant, par exemple, l'acide chromique par l'acide chlorhydrique, ou le chromate de plomb par le même acide et l'alcool.

Le dégagement de chaleur qui accompagne cette réaction, la rapidité avec laquelle elle se produit, semblaient indiquer à M. Peligot la production d'une combinaison particulière des deux chlorures ainsi mis en présence sous l'influence de l'eau. Aussi ce savant a-t-il tenté de les mettre en contact dans le rapport des poids indiqués par leurs équivalents, jusqu'à ce que l'action dissolvante et la chaleur qui l'accompagne cessassent de se manifester. Mais il s'est bien vite aperçu qu'une très

petite quantité de protochlorure dissout un poids très considérable de chlorure violet, que cette action n'a point pour ainsi dire de limites, et qu'elle est dépendante non pas d'un phénomène chimique, d'une combinaison, mais bien d'un changement moléculaire qui intervient dans la constitution du sesquichlorure de chrome [Peligot. *Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XII, p. 535, 1844].

Et plus loin M. Peligot ajoute : « Le dégagement de chaleur qui accompagne constamment la dissolution du sesquichlorure de chrome peut dépendre tant de la modification moléculaire qu'il éprouve, que de la combinaison qu'il contracte avec les éléments de l'eau. On sait que les sels de sesquioxyde de chrome et les composés qui correspondent à cet oxyde présentent deux modifications isomériques qu'on distingue par deux couleurs différentes; l'une existe dans les composés de couleur verte, l'autre dans ceux qui sont violets ou de la couleur des fleurs de pêcher. Le sesquichlorure de chrome violet appartient sans doute à cette dernière modification et c'est son passage à la modification verte que signale le dégagement de chaleur qui accompagne sa dissolution. On sait que l'oxyde de chrome offre un remarquable phénomène d'incandescence quand on le soumet à la température nécessaire pour lui enlever toute son eau d'hydratation; on sait que ses caractères chimiques sont profondément modifiés à la suite de ce phénomène. On connaît enfin la belle expérience de M. Regnault, qui a vu que la transformation du soufre mou en soufre ordinaire est accompagnée d'une élévation rapide de température que cet habile chimiste attribue tant à la portion de chaleur de fusion que le soufre mou dégage en se solidifiant, qu'au changement de capacité calorifique du soufre dans cet état, laquelle est plus grande que celle du soufre dans son état ordinaire. Il est probable que le changement de capacité calorifique qu'éprouve le sesquichlorure de chrome lorsqu'il subit sa modification moléculaire, contribue aussi à l'élévation de température qui accompagne sa dissolution ou plutôt sa liquidation sous l'influence du protochlorure de chrome [Peligot. *Vide suprà*, p. 536]. »

Pelouze, qui à propos de l'analyse du sesquichlorure de chrome s'était occupé, après M. Peligot, de cette curieuse propriété, a démontré que le protochlorure d'étain peut aussi produire la solubilité du chlorure chromique.

Voici le détail de ses expériences : « J'ai dissous dans l'acide chlorhydrique 0gr,005 d'étain, j'ai étendu d'eau la dissolution, à laquelle j'avais ajouté 1 gramme de sesquichlorure. Après quelque temps d'ébullition, ce sel a été dissous.

« 5 milligrammes de protochlorure d'étain cristallisé et bien dépouillé d'acide chlorhydrique libre ont également déterminé la dissolution de 1 gramme de sesquichlorure. A la température ordinaire, du jour au lendemain, le protochlorure d'étain provoque la disparition d'une proportion relativement très considérable de sesquichlorure de chrome. Après quelques heures, le mélange est déjà fortement coloré en vert, et les réactifs y indiquent beaucoup de chrome.

« Cette dissolubilité n'est pas assurément aussi prompte qu'avec le protochlorure de chrome, mais elle a lieu, comme avec ce dernier sel, dans des proportions extrêmement petites et à la température ordinaire. On a vu qu'elle pouvait être produite par la présence de 5 millièmes de protocholrure d'étain, mais elle aurait sans doute eu lieu par une bien plus faible proportion de ce sel.

« D'autres corps plus ou moins avides de chlore, tels que les protochlorures de fer, de cuivre et l'hyposulfite de soude, déterminent également la dissolubilité du

sesquichlorure, mais avec moins de facilité que le protochlorure d'étain. Les chlorures saturés de chlore, comme les chlorures alcalins, le sel ammoniac, le perchlorure d'étain, n'exercent aucune action dissolvante sur le sesquichlorure de chrome [Pelouze. *Note sur le sesquichlorure de chrome. Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XIV, p. 251, 1845]. »

Lœwel, reprenant en 1845 l'idée, précédemment développée par M. Chevreul, que l'hydrate de sesquioxyde de chrome $Cr^2Cl^3, 9HO$ pouvait être considéré comme un chlorhydrate de sesquioxyde, de formule $Cr^2O^3, 3HCl, 6HO$, fut amené à donner une théorie de l'action du protochlorure sur le sesquichlorure de chrome. Il pense que le protochlorure de chrome agit sur le sesquichlorure par son affinité considérable pour le chlore ; qu'il lui en enlève le tiers pour se transformer lui-même en chlorhydrate de sesquioxyde, en produisant une quantité de protochlorure précisément égale à celle employée pour engager l'action dissolvante ; que le protochlorure ainsi formé agit sur une nouvelle quantité de sesquichlorure, et que de proche en proche la réaction s'établit sur la masse entière de ce dernier sel. Il se passerait donc dans ce cas, un phénomène analogue à celui que l'on remarque dans les chambres de plomb. Le bioxyde d'azote convertit en acide sulfurique des quantités d'acide sulfureux tout à fait en dehors, par leur masse, des proportions chimiques [Lœwel. *Comptes rendus*, 23 avril 1845].

A cette théorie de Lœwel, M. Peligot répondit :

« Cette explication ne me paraît nullement admissible, par la raison qu'il n'est pas possible de comprendre comment un corps avide de chlore peut, en absorbant du chlore, se régénérer sous l'influence des affinités et des éléments qui viennent d'opérer sa décomposition. Je ferai remarquer que si j'avais observé le fait de l'action dissolvante du protochlorure d'étain sur le sesquichlorure de chrome, je l'aurais envisagé comme venant à l'appui du rôle exceptionnel que j'attribue au protochlorure de chrome : il me semble, en effet, fort simple d'admettre que le protochlorure d'étain commence par enlever du chlore au sesquichlorure de chrome, et qu'il produit, par conséquent, une quantité de protochlorure de chrome qui, tout en étant infiniment petite, suffit néanmoins pour déterminer la dissolubilité immédiate de toute la masse de sesquichlorure de chrome [*Sur les chlorures de chrome*, par M. Peligot. *Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XVI, p. 303, 1846]. »

Nous devons ajouter que cette solubilité du sesquichlorure de chrome dans l'eau n'est pas déterminée seulement par les protochlorures de chrome et d'étain. M. Moissan a démontré [*Ann. de ch. et de ph.* (5), t. XXV] que le protochlorure et le protobromure de chrome jouissaient de la même propriété à l'égard de l'un quelconque des persels haloïdes du chrome : sesquichlorure, sesquibromure ou sesquiiodure. Dans des expériences inédites, nous nous sommes assuré que l'un quelconque des protosels de chrome solubles déterminait le même effet. Une parcelle d'acétate de protoxyde produit la solubilité du sesquichlorure de chrome dans l'eau. Il en est de même du sulfate de protoxyde de chrome.

Ces faits viennent donc étendre cette action curieuse exercée par moins d'un millième d'un sel de protoxyde de chrome sur la solubilité des perchlorure, perbromure et periodure de chrome.

SESQUICHLORURE DE CHROME HYDRATÉ

Préparation. — On peut obtenir une solution de sesquichlorure de chrome :

1° En dissolvant dans l'eau le sesquichlorure de chrome au moyen d'une petite quantité d'un sel de protoxyde de chrome. Cette dissolution se produit toujours avec un dégagement de chaleur assez considérable ;

2° En traitant l'hydrate de sesquioxyde, aussi exempt que possible d'alcali, par l'acide chlorhydrique ;

3° Par l'action de l'acide chlorhydrique sur un chromate alcalin. On traite 50 grammes de bichromate de potasse par 150 à 160 grammes d'acide chlorhydrique fumant, étendu de 500 centimètres cubes d'eau, à laquelle on ajoute 20 à 25 grammes d'alcool ; quand la réaction est terminée, on évapore la liqueur jusqu'à l'état sirupeux, pour en chasser l'excès d'alcool, d'acide acétique et l'aldéhyde qui se sont formés. Cette liqueur, lorsqu'elle est concentrée, dépose à l'état de chlorure la plus grande partie de la potasse contenue dans le bichromate. On sépare l'eau mère sirupeuse verte, on l'étend d'une quantité convenable d'eau, et l'on obtient ainsi une dissolution de sesquichlorure de chrome légèrement acide, renfermant une certaine quantité de chlorure de potassium [Henri Lœwel. *Sur l'action que le zinc et le fer exercent sur les dissolutions des sels de sesquioxyde de chrome. Ann. de ch. et de ph.* (3), t. LX, p. 54, 1854] ;

4° De l'acide chromique cristallisé, exempt d'acide sulfurique, est traité dans un ballon muni d'un réfrigérant par un excès d'acide chlorhydrique. Il se dégage du chlore en abondance, un peu d'acide chlorochromique, lorsque le liquide est concentré, et il reste enfin une solution de sesquichlorure de chrome ;

5° En faisant agir de l'acide chlorhydrique étendu mélangé d'une petite quantité d'alcool sur le chromate de plomb ou le chromate d'argent. On maintient le tout à l'ébullition jusqu'à ce que le liquide soit devenu d'un beau vert, on laisse refroidir et l'on filtre.

Propriétés. — La solution verte du sesquichlorure de chrome obtenue dans ces conditions peut fournir, lorsqu'on la fait évaporer sur l'acide sulfurique, des cristaux très solubles d'un hydrate dont la formule brute serait Cr^2Cl^3, 12HO [Möberg, Peligot].

Si la dessiccation a lieu à la température de 100 degrés, on obtient un hydrate à 9 équivalents d'eau Cr^2Cl^3, 9HO.

Enfin, si l'on abandonne ces hydrates dans le vide sec pendant plusieurs mois, une partie de l'eau est encore enlevée et l'on obtient un chlorure de formule Cr^2Cl^3, 6HO.

Ce dernier hydrate forme une masse verte, amorphe, déliquescente, soluble dans l'eau avec dégagement de chaleur et soluble dans l'alcool. Maintenue à une température supérieure à 100 degrés, elle se décompose en dégageant de l'acide chlorhydrique ainsi que nous le verrons à propos des oxychlorures. Chauffée dans un courant de chlore à 250 degrés, elle se dessèche complètement et fournit le sesquichlorure anhydre Cr^2Cl^3, insoluble dans l'eau.

Le chlorure de chrome hydraté n'existe pas seulement sous la modification verte; comme tous les sels de chrome, il peut fournir une modification d'un bleu violacé, que l'on obtient facilement en traitant une solution de sulfate de chrome bleu $Cr^2O^3, 3SO^3$ par excès de chlorure de baryum [Henri Lœwel. *Observations sur quelques sels de chrome*. *Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XIV, p. 245, 1845]. En filtrant on obtient une solution violette qui, par l'ébullition, se transforme rapidement en chlorure hydraté vert.

La solution bleue de sesquichlorure de chrome, traitée par l'azotate d'argent, laisse précipiter tout le chlore qu'elle renferme à l'état de chlorure d'argent. Mais, par une exception singulière, la solution verte de sesquichlorure en présence de l'azotate d'argent ne laisse d'abord précipiter que les deux tiers du chlore qu'elle contient. Ce fait curieux, dont on doit la découverte à M. Peligot, permit à ce savant de donner les formules raisonnées de quelques oxychlorures de chrome.

Le sesquichlorure de chrome hydraté forme, avec les chlorures alcalins, des composés que l'on obtient en traitant les bichromates alcalins par un grand excès d'acide chlorhydrique auquel on ajoute une petite quantité d'alcool. La liqueur, soumise à l'évaporation, abandonne une masse violette, incristalisable, représentée par la formule MCl, Cr^2Cl^3; ce chlorure double se dissout dans l'eau qu'il colore en rouge foncé; mais cette dissolution verdit très rapidement et dépose, par l'évaporation spontanée, des cristaux de chlorure alcalin, tandis que le sesquichlorure de chrome reste sous la forme d'une masse sirupeuse verte. Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique au mélange et qu'on l'évapore à sec, le premier sel double se reproduit. Ces chlorures doubles, décomposables par l'eau, sont analogues aux composés fournis par le chlorure d'aluminium.

La solution de sesquichlorure de chrome se décompose par la dialyse et fournit un liquide ne renfermant plus que 1,5 d'acide pour 98,5 de sesquioxyde [Graham.]

Action du zinc, du fer et de l'étain sur la solution de sesquichlorure de chrome.

L'action que ces trois métaux exercent sur la solution de sesquichlorure de chrome a été étudiée par M. Lœwel et ses recherches ont été insérées aux *Annales de chimie et de physique*, en 1854.

En dissolvant le sesquichlorure de chrome vert cristallisé $Cr^2Cl^3, 12HO$, ne contenant pas d'acide chlorhydrique libre, dans trois à cinq fois son poids d'eau, et versant cette solution sur des grenailles de zinc distillé placées dans un vase fermé, portant un tube de dégagement, on ne tarde pas à recueillir de l'hydrogène. Quelques heures plus tard, le dégagement diminue; la solution verte tourne au vert bleuâtre et finit par prendre une belle couleur bleue, tandis qu'il s'en sépare des flocons gélatineux, verts, qui se tassent peu à peu. Cette solution, ainsi que nous l'avons vu plus haut, est un mélange de protochlorure de chrome et de chlorure de zinc.

Si, au lieu d'arrêter l'opération lorsque la liqueur limpide a pris une couleur d'un bleu pur, on laisse la dissolution de protochlorure de chrome en contact avec le zinc, le dégagement d'hydrogène continue. Ce dégagement est très lent aux basses

températures voisines de 0 degré, plus rapide à celles de 20 à 25 degrés. On remarque quelque temps après, lorsque le précipité vert foncé s'est tassé, que la dissolution commence à déposer une poudre de couleur grise. Ce dépôt pulvérulent augmente lentement de volume, à mesure que le léger dégagement d'hydrogène continue. La liqueur bleue, tout en conservant sa belle nuance azurée, s'éclaircit peu à peu, et après quatre à six mois, et quelquefois plus, elle est tout à fait décolorée.

En débouchant alors la fiole on trouve que cette liqueur incolore ne contient plus de chrome, mais uniquement du chlorure de zinc. La poudre légère qui s'est déposée au fond du ballon, lavée et séchée, a une couleur grise. D'après les recherches de Lœwel ce serait un oxychlorure de chrome hydraté.

Si l'on répète la même expérience en remplaçant le zinc par du fer, il se produit encore un dégagement lent et régulier de gaz hydrogène, mais la solution reste verte et ne fournit pas de dépôt. Après un certain nombre de jours (quinze à trente selon la température), le liquide se prend en une masse gélatineuse verte, formée par un sel basique hydraté de sesquioxyde de chrome. Quelle que soit la durée de l'expérience, on n'obtient pas de protochlorure de chrome.

Voici dans quels termes Lœwel rend compte des expériences entreprises pour étudier l'action de l'étain sur une solution de sesquichlorure de chrome : « J'ai démontré que la solution de protochlorure de chrome versée dans une solution de protochlorure d'étain y produit immédiatement un précipité d'étain métallique pulvérulent, en s'emparant de son chlore pour passer à l'état de sesquichlorure de chrome. D'après cela, il était à supposer que l'étain serait sans action sur les solutions de sesquichlorure de chrome. Il n'en est cependant pas tout à fait ainsi, au moins dans les circonstances dont je vais parler.

« J'ai mis dans une fiole de l'étain en grenaille, sur lequel j'ai versé une dissolution de sesquichlorure de chrome vert cristallisé, ne contenant pas d'excès d'acide. Après avoir bouché la fiole avec un bouchon muni d'un tube de verre recourbé pour pouvoir recueillir le gaz, je l'ai chauffée et j'ai fait bouillir la dissolution pendant dix à douze minutes. Il ne s'est pas dégagé d'hydrogène et la dissolution est restée verte. Pensant qu'il n'y avait aucune réaction entre l'étain et le sel chromique, j'ai ôté la fiole de dessus la lampe, je l'ai débouchée et j'ai versé la liqueur dans une capsule. Je fus alors bien étonné de voir que cette liqueur devenait miroitante par l'effet d'une foule de petites paillettes métalliques qui s'y formaient. C'était de l'étain métallique en poudre qu'elle déposait ; or, cet étain n'avait pu se dissoudre qu'en enlevant du chlore au sesquichlorure de chrome.

« Pour mieux étudier cette réaction et éviter tout contact avec l'air, j'ai versé dans des tubes de verre, fermés à une extrémité, des solutions de sesquichlorure de chrome pur, plus ou moins étendues ; j'ai scellé ces tubes à la lampe, après avoir introduit dans chacun une lame d'étain, et je les ai plongés dans l'eau bouillante pendant quinze à vingt minutes. Après les en avoir retirés, j'ai vu qu'en se refroidissant les liqueurs déposaient aussi de l'étain métallique en poudre qui se redissolvait de nouveau en grande partie lorsque je replongeais les tubes dans l'eau bouillante, et se précipitait encore par l'effet de leur refroidissement.

« J'ai laissé quelques-uns de ces tubes dans l'eau bouillante pendant plusieurs heures ; les dissolutions n'ont jamais pris la couleur bleue du protochlorure de

chrome, et il ne m'a pas paru que la quantité d'étain en poudre qu'elles déposaient en se refroidissant, fût beaucoup plus considérable que lorsque les tubes n'avaient été exposés que pendant vingt à vingt-cinq minutes à la température de 100 degrés. »

Il résulte des expériences que j'ai faites, qu'à mesure que la température augmente, et surtout lorsqu'elle s'élève à 100 degrés, l'étain enlève du chlore au sesquichlorure de chrome, mais il paraît que, dès qu'il s'est formé une certaine quantité de protochlorure de chrome et de protochlorure d'étain dans la solution, la réaction s'arrête, quoique l'étain soit encore en présence d'une grande quantité de sesquichlorure de chrome non décomposé. Lorsque ensuite la température vient à baisser, les affinités changent ; le protochlorure de chrome formé reprend au protochlorure d'étain son chlore, pour repasser à l'état de sesquichlorure de chrome et l'étain métallique se précipite à l'état pulvérulent [Henri Lœwel. *Note sur l'action que le zinc et le fer exercent sur les dissolutions des sels de sesquioxyde de chrome. Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XL, p. 42, 1854].

OXYCHLORURES DE CHROME

Möberg a examiné le premier les produits que peut fournir le sesquichlorure de chrome hydraté lorsqu'on le chauffe graduellement, et, d'après ses recherches [*Journal für prakt. Chem.*, t. XXIX, 1843], il existerait les oxychlorures suivants :

Oxychlorure quadrichromique ($Cr^2O^3, 4Cr^2Cl^3, 24HO$). — On obtient ce composé en évaporant le sesquichlorure de chrome hydraté et en le maintenant ensuite à une température de 120 degrés, jusqu'à ce que son poids reste constant. Il se dégage de l'eau et de l'acide chlorhydrique ; une partie du chlorure se change en oxyde aux dépens de l'eau. Cet oxychlorure est vert, déliquescent et entièrement soluble dans l'eau.

Oxychlorure trichromique ($Cr^2O, {}^33Cr^2Cl^3$). — On prépare ce corps en chauffant au-dessus de 200 degrés le chlorure chromique hydraté à l'abri de l'air. A 170 degrés la masse commence à se boursoufler en perdant de l'eau et de l'acide chlorhydrique. Lorsque cette augmentation de volume a cessé, on peut élever la température jusqu'à 200 degrés sans qu'il se produise aucun changement. Mais à partir de cette température, il se dégage à nouveau de l'acide chlorhydrique et il reste en dernier lieu un résidu gris. Cette matière est un mélange de deux oxychlorures dont l'un se dissout dans l'eau en lui communiquant une couleur verte, et dont l'autre, insoluble dans ce liquide, se présente sous la forme d'une poudre rouge assez dense. Cette solution d'un vert foncé, ainsi qu'une poudre bleue qui se trouve en suspension, constituent, d'apres Möberg, l'oxychlorure $Cr^2O^3, 3Cr^2Cl^3$.

Oxychlorure bichromique ($Cr^2O^3, 2Cr^2Cl^3$). — Ce composé est la poudre rouge dont il vient d'être question. Il est anhydre et se dissout peu à peu dans l'eau avec une couleur verte. On peut aussi préparer cet oxychlorure en mainte-

nant à 150 degrés le sesquichlorure hydraté, et en l'agitant constamment jusqu'à ce qu'il ne change plus de poids. Il reste alors une substance d'un rouge gris qui renferme 8 équivalents d'eau. Elle se dissout lentement mais entièrement dans l'eau. La même combinaison se produit lorsque la solution de protochlorure de chrome s'oxyde en présence de l'air. Nous verrons plus loin que M. Peligot assigne à l'oxychlorure formé dans ces conditions la formule Cr^2OCl^2 qui, triplée, donne $Cr^6O^3Cl^6$, ce qui est justement la formule brute de l'oxychlorure de Möberg, $Cr^2O^3, 2Cr^2Cl^3$.

Bioxychlorure chromique [$2 (Cr^2O^3)Cr^2Cl^3$]. — On l'obtient en chauffant lentement l'hydrate de sesquichlorure de chrome dans un creuset de platine muni de son couvercle, à une température de 500 à 600 degrés. On peut encore le préparer en plaçant le même chlorure dans une cornue de verre que l'on porte au rouge sombre. C'est une masse verdâtre insoluble dans l'eau. Si l'on chauffe à une température un peu plus faible, il se produit une matière rouge cristalline que Berzélius regarde comme un oxychlorure chromique devant avoir pour formule Cr^2O^3, Cr^2Cl^3.

En résumé, Möberg a décrit les oxychlorures suivants :

$$Cr^2O^3, 4Cr^2Cl^3, 24HO$$
$$Cr^2O^3, 3Cr^2Cl^3$$
$$Cr^2O^3, 2Cr^2Cl^3, 8HO$$

formés par la combinaison du sesquioxyde de chrome avec 2, 3 ou 4 équivalents de sesquichlorure. A cette série Möberg ajoute l'oxychlorure

$$2(Cr^2O^3),Cr^2Cl^3$$

qui renfermerait 2 équivalents de sesquioxyde pour 1 de sesquichlorure.

Peu de temps après ces recherches, Lœwel, étudiant le composé d'un gris rosé auquel Möberg avait donné pour formule $Cr^2O^3, 2Cr^2Cl^3, 8HO$, le représenta comme une combinaison d'acide chlorhydrique et de sesquioxyde de chrome, comme un chlorhydrate de sesquioxyde. Il lui donna donc la formule la plus simple :

$$Cr^2O^3,2HCl$$

en négligeant une petite quantité d'eau en exces. Cette formule est plus en harmonie avec le mode de production et les propriétés de cette substance que celle indiquée par Möberg. Nous devons rappeler que c'est M. Chevreul qui, le premier, proposa de considérer la solution de sesquichlorure de chrome comme un chlorydrate de sesquioxyde de chrome.

Nous avons vu plus haut que M. Peligot avait obtenu un oxychlorure de formule Cr^2OCl^2 en laissant le protochlorure de chrome hydraté en présence de l'oxygène.

De plus, c'est à ce savant que l'on doit cette curieuse observation, qu'une solution de sesquichlorure de chrome ne laisse précipiter à froid que les deux tiers de son chlore en présence d'un excès d'azotate d'argent. Partant de ce fait, M. Peligot représente l'hydrate cristallisé de sesquichlorure de chrome $Cr^2Cl^3, 12HO$, par la formule

Cr^2O^2Cl, 2HCl, 10HO.

Dans ce composé, le chlore de l'oxychlorure Cr^2O^2Cl ne serait pas précipité par l'azotate d'argent tandis que tout le chlore des 2 équivalents d'acide chlorhydrique le serait à froid.

D'après M. Peligot, quand on chauffe des cristaux de sesquichlorure de chrome hydraté Cr^2Cl^3, 12HO dans une étuve à l'huile, on remarque qu'ils laissent dégager de l'eau et de l'acide chlorhydrique. Sous l'influence d'une température maintenue entre 150 et 200 degrés, ils se transforment en une masse très spongieuse, offrant un volume plus considérable que celui qu'ils occupaient primitivement. Cette masse est d'une couleur gris lilas, elle absorbe avec avidité l'humidité de l'air et elle se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur; sa dissolution est verte et présente les caractères ordinaires des sels de sesquioxyde de chrome.

L'oxychlorure obtenu dans ces conditions était identique à celui qu'avait obtenu Möberg et auquel ce savant avait donné pour formule, Cr^2O^3, $2Cr^2Cl^3$, 8HO. Nous avons déjà vu que Lœwel avait proposé pour le même composé la formule Cr^2O^3, 2HCl. Ainsi, voilà le même oxychlorure étudié à la fois par Möberg, par Lœwel et par M. Peligot. Les analyses de ces savants concordent, mais chacun d'eux propose une formule différente.

Voici ce que dit M. Peligot à ce sujet : « J'ai cherché à obtenir ce composé gris lilas dans un grand état de pureté, en maintenant longtemps à 200 degrés les cristaux verts dont j'ai parlé, en faisant dissoudre dans l'eau la masse spongieuse qui en résulte et en chauffant de nouveau, à la même température, le résidu de l'évaporation de cette seconde liqueur. Mon but était d'éliminer tout l'acide chlorhydrique et toute l'eau que ce produit pouvait perdre. L'analyse de ce corps a donné 47,4 de chlore et 53,1 d'oxyde de chrome. Ces résultats s'accordent avec ceux de MM. Möberg et Lœwel; ils conduisent à une formule qui me paraît devoir être préférée à celles qui ont été proposées par ces chimistes, et qui rend compte tant du mode de production de cette matière que de la propriété qu'elle possède, de même que le sel vert cristallisé dont elle provient, de ne laisser précipiter qu'une partie de son chlore, quand on verse dans sa dissolution froide un excès d'azotate d'argent.

« Cette formule est la suivante :

Cr^2O^2Cl, HCl, HO.

« Ce corps, soumis à l'action de l'hydrogène à une température rouge, donne naissance à de l'acide chlorhydrique, et laisse, comme résidu, du sesquioxyde de chrome. Chauffé dans un courant d'acide carbonique sec, il fournit d'abord de l'eau, de l'acide chlorhydrique et le même oxyde ; mais l'acide qui se dégage produit une certaine quantité de cristaux violets de sesquichlorure, en réagissant sur une portion non encore décomposée de la substance elle-même.

« J'ai fait quelques expériences dans le but d'isoler le composé Cr^2O^2Cl qui correspond au sesquioxyde et au sesquichlorure de chrome, et qui est à ces corps ce que l'acide chlorochromique CrO^2Cl est à l'acide chromique CrO^3.

« En mettant la dissolution de sesquichlorure de chrome Cr^2O^2Cl, 2HCl, 10HO en contact avec un alcali, celui-ci ne précipite l'oxyde de chrome qu'autant qu'on en

ajoute une quantité qui dépasse 2 équivalents. En employant la baryte et en ajoutant cette base jusqu'à ce que le précipité qu'elle tend à produire ne se redissolve plus par le temps ou par l'agitation, on obtient, en évaporant la liqueur qui se maintient verte et limpide, du chlorure de baryum et un oxychlorure de chrome qui est très soluble dans l'alcool ; comme le chlorure de baryum n'est pas soluble dans ce liquide, on sépare ainsi ces deux sels et l'on obtient le premier sous la forme d'une substance verte, résineuse, déliquescente, par l'évaporation dans le vide de la liqueur alcoolique. Ce corps, après avoir été desséché à 120 degrés, se gonfle quand on le met en contact avec l'eau, et se dissout avec lenteur; son analyse conduit à la formule

$$Cr^2O^2Cl, 5HO.$$

« J'ai obtenu par une autre méthode, ce même produit ; c'est en saturant par l'oxyde de chrome hydraté les 2 équivalents d'acide chlorhydrique de la dissolution de sesquichlorure de chrome. Il faut seulement que cette liqueur soit maintenue pendant fort longtemps en contact, à la température de son ébullition, avec un grand excès de cet hydrate. On sépare celui-ci au moyen du filtre, et l'évaporation dans le vide sec de la liqueur verte fournit une masse déliquescente qui a donné à l'analyse 23,9 de chlore et 51,8 de sesquioxyde de chrome. La formule

$$Cr^2O^2Cl, 5HO$$

donne 51,8 d'oxyde de chrome et 23,8 de chlore. Malgré cet accord, je ne considère pas la quantité d'eau contenue dans ce composé comme fixée d'une manière définitive, mais le point essentiel est le rapport du chlore au métal, rapport sur lequel il ne peut rester aucun doute.

« Ce même chloroxyde prend naissance par le conctact de l'acide chlorhydrique dilué avec l'hydrate de chrome en excès; il faut aussi que la liqueur soit maintenue à l'ébullition pendant longtemps. Si l'on opère à froid, la dissolution de l'oxyde ne se fait qu'avec une extrême lenteur, et le composé, qui tend à se produire dans cette circonstance, paraît être Cr^2O^3Cl, HCl, Aq ; tel est au moins le rapport du chlore au métal que j'ai trouvé dans cette liqueur.

« Ces observations me paraissent compléter la série des composés chlorés et oxygénés intermédiaires entre le sesquioxyde et le sesquichlorure de chrome ; cette série ne présente plus de lacune, ainsi qu'on peut le voir par le tableau suivant :

Cr^2O^3. — Sesquioxyde de chrome.
$Cr^2O^2Cl + Aq$. — Oxychlorure de chrome (résultant de l'action de l'oxyde de chrome hydraté sur la dissolution bouillante de sesquichlorure).
$Cr^2OCl^2 + Aq$. — Oxychlorure provenant de l'oxydation du protochlorure de chrome CrCl.
$Cr^2Cl.^3$ — Sesquichlorure de chrome.

« A ces composés il faut ajouter ceux qui résultent de la combinaison de l'acide chlorhydrique avec l'oxychlorure Cr^2O^2Cl savoir :

Cr^2O^2Cl, 2HCl, 10HO. — Cristaux verts fournis par l'évaporation d'une dissolution de sesquichlorure de chrome.

Cr^2O^2Cl, HCl, HO. — Produit gris lilas obtenu en chauffant à 200 degrés le composé précédent.

Nous voyons donc, par tout ce qui précède, que Möberg considère les oxychlorures de chrome comme formés par l'union du sesquioxyde et du sesquichlorure; Lœwel, comme des combinaisons d'acide chlorhydrique et de sesquioxyde, et M. Peligot comme des produits de substitution obtenus par l'action du chlore sur l'oxyde Cr^2O^3. Les expériences de M. Peligot s'appuient sur un fait important découvert par lui, c'est la précipitation incomplète du chlore de certains de ces composés. Nous pensons que cette intéressante question des oxychlorures de chrome mériterait de nouvelles recherches.

Aux expériences signalées plus haut nous devons ajouter que M. Béchamp, en laissant en présence pendant plusieurs mois une solution de sesquichlorure et de l'hydrate de sesquioxyde de chrome, a obteuu un oxychlorure que la dessication amène à l'état de masse gommeuse et auquel il attribue la formule

$$5Cr^2O^3, Cr^2Cl^3, HO.$$

Enfin nous terminerons ce chapitre par l'étude du plus important des oxychlorures de chrome, le composé CrO^2Cl.

ACIDE CHLOROCHROMIQUE (CrO^2Cl)

Historique. — Unverdorben a montré, le premier, que les combinaisons les plus oxygénées de quelques métaux sont transformées en fluorures volatils lorsqu'on mélange leurs combinaisons salines avec du fluorure de calcium, et que l'on traite le tout par l'acide sulfurique concentré. Il a obtenu de cette façon un fluorure gazeux de chrome. Berzélius [*Jahresbericht*, 6e année, p. 131] prépara de la même mauière un chlorure de chrome en traitant par l'acide sulfurique un mélange de chromate de potasse et de sel marin, mais il n'étudia pas les propriétés de ce chlorure.

Sans avoir eu connaissance des recherches d'Unverdorben, M. Dumas, vers la même époque, fut amené à découvrir un corps similaire obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur un mélange de manganate de potasse et de chlorure de sodium [Dumas. *Ann. de ch. et de ph.* (2), t. XXXI, p. 433, 1826. — *Note sur un chlorure de manganèse remarquable par sa volatilité*, *Ann. de ch. et de ph.* (2), t. XXXVI, p. 81, 1827].

Ces composés furent regardés au moment de leur découverte comme des perchlorures. Thompson envisagea, le premier, le corps obtenu par Berzélius comme une combinaison d'acide chromique et de chlore, comme un oxychlorure de chrome. Il lui donna le nom de *chlorochromic acid* [Thompson. *Philosophical Transaction for* 1827]. Mais l'analyse de Thompson était inexacte et ce fut Henri Rose qui dé-

montra que la combinaison chromée de Berzélius était bien un oxychlorure auquel il assigna la formule $2CrO^3, CrCl^3$ qui n'est que le multiple par 3 de CrO^2Cl [Henri Rose. *Ann. de Pogg.* et *Ann. de ch. et de ph.* (2), t. LXI, p. 94].

Walter, après une étude détaillée de l'acide chlorochromique, le regarda comme de l'acide chromique dans lequel 1 équivalent d'oxygène serait remplacé par 1 équivalent de chlore, CrO^2Cl. Le radical hypothétique CrO^2 de l'acide chromique serait alors combiné au chlore et si l'on emploie pour exprimer cette interprétation des formules atomiques, l'acide chlorochromique devient la dichlorhydrine chromique.

$$CrO^2 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl. \end{matrix} \right.$$

[Walter. *Sur le bichromate de perchlorure de chrome. Ann. de ch. et de ph.* (2), t. LXVI, p. 387, 1837.]

Les propriétés de ce composé ont été décrites par Berzélius, M. Dumas, Thompson, Henri Rose, Walter, et plus récemment son action sur quelques matières organiques a été étudiée avec beaucoup de soin par M. Etard.

Formation. — L'acide chlorochromique se produit :

1° Par l'action du chlore sur l'acide chromique ou un chromate sec;

2° En faisant réagir l'acide chlorhydrique sur l'acide chromique. La préparation indiquée par Berzélius repose sur cette action;

3° En maintenant le sesquichlorure de chrome dans l'oxygène sec à la température de 440 degrés;

4° Par l'action d'un acide sur un chlorochromate.

Préparation. — Berzélius conseille de préparer l'acide chlorochromique de la façon suivante : On fait fondre un mélange de 10 parties de sel marin décrépité et de 16,9 de bichromate de potasse dans un creuset ordinaire; on concasse la masse fondue en gros morceaux, on introduit ceux-ci dans une cornue à long col munie d'un récipient refroidi et l'on verse dessus 30 parties d'acide sulfurique concentré ou plutôt fumant. Il se manifeste sur-le-champ une réaction si violente que l'oxychlorure de chrome se produit en peu d'instants et passe à la distillation sans application de chaleur extérieure. Ce qui distille ensuite lorsque l'on chauffe est souillé d'une combinaison d'acide sulfurique.

M. Etard, qui a préparé une assez grande quantité d'acide chlorochromique, a fourni sur cette réaction des détails importants.

« Le maximum de rendement est obtenu quand on se place dans les conditions indiquées par l'équation suivante :

$$KO, 2CrO^3 + 2NaCl + 3SO^3 = KOSO^3 + 2NaO, SO^3 + 2CrO^2Cl.$$

« Il n'y a pas alors de formation d'eau qui puisse troubler la réaction.

« Afin de remplir pratiquement cette condition, il faut employer l'acide sulfurique fumant de Nordhausen, ainsi que le faisait Berzélius, et, dans ce cas, en prendre une quantité telle qu'elle renferme la dose d'acide anhydre exigée par la théorie.

Si l'on admet que cet acide renferme $SO^3 + SO^3HO$, on voit que 3 équivalents suffiront et que, l'acide sulfurique monohydraté restant n'ayant aucune raison d'intervenir, il ne pourra se former d'eau nuisible.

« On n'a donc qu'à mettre en œuvre les quantités indiquées par la nouvelle équation qui suit :

$$KO,2CrO^3 + 2NaCl + 3(SO^3 + SO^3HO) = 2(CrO^2Cl) + KO,SO^3 + 2(NaO,SO^3) + 3(SO^3HO)$$

et en faisant le traitement dans un ballon de 4 à 5 litres, on arrive en quelques opérations à obtenir plusieurs litres d'acide chlorochromique. Pendant la distillation de cet acide, il ne cesse de se dégager du chlore; aussi faut-il surveiller la réaction afin de l'interrompre dès que, vers la fin, le contenu du ballon commence à mousser.

« Par le moyen que je viens d'indiquer, on recueille couramment 750 grammes d'acide chlorochromique par kilogramme de bichromate de potasse employé ou 70 pour 100 du rendement théorique.

« Quoi que j'aie pu faire, je n'ai pu dépasser ces chiffres en raison de la perte de chlore gazeux et de chrome qui passe dans les résidus, en vertu d'une réaction secondaire qui se représente comme suit :

$$6CrO^2Cl + 5S^2O^6, HO = 2(Cr^2O^3,3SO^3) + 2CrO^3 = 6Cl + 5HO.$$

« De fait, outre le dégagement de chlore, on trouve dans le ballon après la distillation, un magma vert jaune dans lequel on constate facilement le sulfate de chrome et l'acide chromique.

« Je me suis assuré en outre, par une réaction spéciale que, conformément à mon équation, l'acide chlorochromique distillé sur l'acide sulfurique fumant se transforme rapidement en chlore, acide chromique et sulfate chromique. Le mélange chauffé, donne lieu à un courant continu et abondant de chlore.

« La préparation de l'acide chlorochromique, ayant lieu dans les meilleures conditions théoriques, est donc encore limitée dans ses rendements par une réaction inverse, dont on ne peut éviter les conséquences qu'en conduisant l'opération aussi rapidement que possible. C'est une question de vitesse de réaction [Etard. *Sur le rôle oxydant de l'acide chlorochromique. Ann. de ch. et de ph.*, t. XXII, p. 218]. »

On peut encore préparer l'acide chlorochromique en faisant passer un courant de chlore sur de l'acide chromique sec ou sur des chromates de plomb ou de baryte bien privés d'eau. Cette réaction, qui commence à la température ordinaire, se fait avec la plus grande facilité [H. Moissan].

Mais nous pensons que le meilleur procédé pour obtenir l'acide chlorochromique pur est le suivant. On place dans une cornue tubulée du bichromate de chlorure de potassium $KCl, 2CrO^3$, sel préparé pour la première fois par M. Peligot et qui se produit très facilement par l'action de l'acide chlorhydrique sur le bichromate de potasse. Au col de la cornue est adapté un ballon refroidi. On fait arriver par la tubulure de la cornue de l'acide sulfurique monohydraté, que l'on ne doit pas employer en trop grand excès. On chauffe légèrement, et il se dégage d'abondantes fumées rouges se condensant en un liquide très limpide, et présentant sans

aucune rectification le point d'ébullition de l'acide chlorochromique. Il faut avoir soin, pendant cette préparation, de faire traverser l'appareil par un courant d'acide carbonique sec.

Constantes physiques. — L'acide chlorochromique est un liquide d'une belle couleur rouge fournissant une vapeur d'un jaune rouge dans les conditions ordinaires de température et de pression; sa densité est 1,71 à 21 degrés. Il entre en ébullition à 118 degrés sous la pression de 760 et d'après Thorpe à 116°8 sous une pression de 733. Sa densité de vapeur est 5,548.

Si l'on introduit les fumées, très abondantes, fournies par l'acide chlorochromique en présence de l'air, dans la flamme d'un brûleur Bunsen, cette flamme prend beaucoup d'éclat. Son examen spectroscopique indique dix-sept raies caractéristiques dont trois violettes, trois vertes, une jaune, trois orangées et deux rouges. Lorsqu'on fait arriver dans l'intérieur du brûleur un mélange d'oxygène et de vapeurs d'acide chlorochromique, les raies du spectre sont tellement brillantes que l'œil peut à peine en supporter l'éclat. Les raies violettes apparaissent alors avec beaucoup de netteté. Le chrome et le chlorure de chrome introduits dans la flamme ne produisent rien de semblable [Gottschalk et Dreshchel. *Journal für prakt. Chem.*, 1863, t. LXXXIX].

Action de la lumière et de la chaleur. — Sous l'action de la lumière, l'acide chlorochromique est décomposé. Il se forme dans ce cas, ainsi que l'a démontré M. Etard, du bioxyde de chrome et du chlore.

Dans un matras scellé, conservé depuis quatre ans, on a constaté la présence du chlore en le recueillant directement, et l'on a obtenu un abondant dépôt solide, brun, de bioxyde de chrome, soluble dans l'eau à la faveur des acides [Etard. *Loc. cit.*].

Si l'acide chlorochromique n'est pas exposé aux rayons lumineux, sa décomposition est beaucoup plus lente; nous estimons même qu'elle doit être nulle. Nous avons eu l'occasion de conserver dans l'obscurité pendant deux ans en tube scellé, de l'acide chlorochromique pur, et il ne s'est formé aucun dépôt de bioxyde de chrome.

L'action de la chaleur sur l'acide chlorochromique a déjà été étudiée à propos de la préparation du sesquioxyde de chrome cristallisé. A 440 degrés l'acide chlorochromique n'est pas détruit, mais au rouge il fournit un mélange de chlore, d'oxygène et d'oxyde de chrome. Si la température est modérée, on obtient un composé se rapprochant de la formule Cr^3O^4; si l'on atteint 700 à 800 degrés, on ne recueille que du sesquioxyde.

Propriétés. — En présence d'un excès d'eau, l'acide chlorochromique se décompose et fournit de l'acide chromique et de l'acide chlorhydrique.

$$CrO^2Cl + HO = CrO^3 + HCl.$$

Si l'acide chlorochromique au contraire est en excès, il se produit sans dégagement de gaz une substance d'apparence huileuse, de couleur foncée, entièrement soluble dans l'eau et dont l'analyse n'a pas été faite [H. Moissan].

Quand on mélange l'acide chlorochromique avec du chlorure de soufre, il se produit un abondant dégagement de gaz, et il se précipite du sesquichlorure de chrome.

L'acide chlorochromique détone avec le phosphore ; le soufre et le mercure l'attaquent violemment.

Le trichlorure de phosphore fournit avec l'acide chlorochromique un mélange de perchlorure de phosphore, d'acide phosphorique et de sesquichlorure de chrome. Cette action se produit avec dégagement de lumière et parfois avec explosion [Michaelis, *Journal prakt. Chem.* (2), t. IV, p. 449].

Il exerce en général une action extrêmement vive sur tous les corps susceptibles de se combiner avec le chlore ou l'oxygène ; cette action tient à la facilité avec laquelle il cède la moitié de son chlore ou de son oxygène : c'est ainsi que l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène phosphoré, l'éthylène, l'essence de térébenthine, le camphre, les huiles grasses, plusieurs sulfures métalliques, le réduisent souvent avec production de chaleur et de lumière.

Chauffé modérement en présence d'un grand excès d'hydrogène, il fournit du bioxyde de chrome CrO^2 [Schafarik. *Bull. Soc. chim.*, Paris, 1864, t. I, p. 21]. Cette expérience doit être faite avec beaucoup de précautions, car de l'hydrogène saturé de vapeurs d'acide chlorochromique détone violemment à la température du rouge sombre.

L'acide chlorochromique dissout l'iode. Il absorbe le chlore et devient alors pâteux et presque solide. Cette nouvelle matière est brune, elle perd son excès de chlore en se dissolvant dans l'eau, et l'action s'opère avec décrépitation. Elle répand dans l'air d'épaisses fumées rutilantes dont l'odeur a quelque chose de particulier qui se rapproche beaucoup de l'odeur de l'iode [Dumas. *Note sur quelques composés nouveaux. Ann. de ch. et de ph.* (2), t. XXXI, p. 433].

D'après Persoz, l'acide chlorochromique absorbe un quart de son poids d'ammoniaque et se transforme en une masse brune que M. J. Heintz regarde comme un chromate chromoso-ammonique.

Lorsque le gaz ammoniac se trouve en excès, cette combinaison se produit avec un vif dégagement de lumière [Thomson].

Si l'on fait agir l'ammoniaque sur une solution d'acide chlorochromique dans l'acide acétique glacial, il se produit de l'acétate de chrome, du chlorhydrate d'ammoniaque, de l'azote et de l'acétamide [Heintz. *Journ. prakt. Chem.* (2), t. IV, p. 212].

L'acide chlorochromique est soluble dans l'acide acétique glacial, mais il ne tarde pas à agir sur ce composé et à le détruire, surtout si l'on élève la température.

Son action sur le chloroforme est nulle à froid ; à chaud, en vase clos, il se forme de l'oxychlorure de carbone, de l'acide chlorhydrique et un oxychlorure de chrome Avec le sulfure de carbone, la décomposition commence à froid ; on constate après quelques jours la formation d'un produit pulvérulent chromé. A chaud, dans les mêmes conditions que le chloroforme, on obtient encore de l'oxychlorure de carbone des dérivés chromiques, des dérivés oxydés du soufre et du chlorure de soufre. On conçoit d'ailleurs que ces combinaisons varient avec les proportions relatives des corps mis en expérience [Etard. *loc. cit.*].

Action de l'acide chlorochromique sur les substances organiques. — L'acide chlorochromique réagit sur la plupart des substances organiques connues, ce qui était à prévoir, ce corps participant aux propriétés oxydantes de l'acide chromique dont il dérive, et à celle du chlore qu'il contient.

M. Etard s'est occupé dans ces dernières années d'appliquer cette réaction à la transformation régulière de quelques composés organiques, et il est arrivé à donner ainsi une méthode générale de formation des aldéhydes, des acétones et des quinones. En même temps ce chimiste est parvenu à élucider le mécanisme fort compliqué de la réaction. Pour donner une idée nette du rôle de l'acide chlorochromique en chimie organique nous choisirons un exemple typique : celui de l'action réciproque de l'acide chlorochromique et du toluène.

Dans une première phase, l'acide chlorochromique se combine simplement au toluène dans les rapports de 1 de toluène à 4 d'acide. Il se fait ainsi, selon M. Etard, une sorte de double décomposition interne, faisant passer une partie de l'oxygène du composé minéral sur le corps organique, tandis que l'hydrogène de celui-ci se fixe partiellement sur le corps minéral. En traduisant en équivalents les formules de l'auteur, nous exprimerons la première phase par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^5C^2H^3}_{\text{Toluène}} + \underbrace{2Cr^2O^4Cl^2}_{\text{A. chlorochromique}} = \underbrace{C^{12}H^5C^2HO_o \left\{ \begin{array}{l} Cr^2O^2Cl^2,HO \\ Cr^2O^2Cl^2,HO \end{array} \right.}_{\text{Combinaison chromo-organique}}$$

La combinaison chromo-organique ainsi formée est une matière brune, cristalline qu'on peut aisément séparer du milieu où elle a pris naissance (solutions sulfocarboniques à 10 pour 100 de toluène et d'acide chlorochromique).

Cet important composé présente une fonction assez semblable à celle des dérivés sulfoconjugués en chimie organique.

C'est en quelque sorte un dérivé chromoconjugué chloré, dans lequel l'acide chromique joue le rôle de l'acide sulfurique, avec lequel il a tant d'analogies en chimie minérale.

On peut dire incidemment que ce composé, chauffé vers 200 degrés, perd de l'acide chlorhydrique pour donner un corps moins chloré, capable de subir, par la suite, les mêmes réactions que le produit d'où il dérive :

$$C^{12}H^5C^2HO_o \left\{ \begin{array}{l} Cr^2O^2Cl^2HO \\ Cr^2O^2Cl^2HO \end{array} \right. = H^2Cl^2 + C^6H^5CHO_o \left\{ \begin{array}{l} Cr^2O^3,Cl \\ Cr^2O^3,Cl. \end{array} \right.$$

La réaction principale de ces combinaisons chromoconjugées consiste dans l'action de l'eau qui est exprimée par la formule

$$C^{12}H^5C^2HO_o \left\{ \begin{array}{l} Cr^2O^2Cl^2HO \\ Cr^2O^2Cl^2HO \end{array} \right. + H^2O^2 = 2H^2Cl^2 + 4CrO^2 + \underbrace{C^{12}H^5C^2HO^2}.$$

Mais il est à remarquer que le bioxyde de chrome qui figure dans la réaction ci-dessus, est équivalent à un mélange d'acide chromique et de sesquioxyde de chrome soluble dans l'acide chlorhydrique formé.

$$3CrO^2 = Cr^2O^3 + CrO^3.$$

On obtient donc finalement, après l'action de l'eau en excès, une solution de sesquichlorure de chrome et d'acide chromique.

La combinaison chromoconjuguée que nous venons d'indiquer est le type d'une série nouvelle de dérivés substitués, décomposables par l'eau et qui nous présentent au point de vue de l'étude du chrome un véritable intérêt. Ce sont ces combinaisons organiques du chrome, découvertes par M. Etard, qui lui ont permis de préparer le premier les nitroquinones, et de faire la synthèse d'un grand nombre de substances aldéhydiques ou quinoniques.

Nous n'insisterons pas sur cette intéressante réaction. La pratique en appartient plus particulièrement à la chimie organique. Nous voulions simplement ici donner la théorie de l'action de l'acide chlorochromique sur une classe de substances, et indiquer que depuis les recherches de M. Etard, ce composé est devenu un réactif général de la chimie organique.

BROMURES DE CHROME

PROTOBROMURE DE CHROME ($CrBr$)

Préparation. — M. Moissan a préparé ce composé anhydre :

1° En réduisant par l'hydrogène le sesquibromure de chrome anhydre ;

2° Par l'action de l'acide bromhydrique sec à haute température sur la fonte de chrome ;

3° En faisant passer des vapeurs de brome entraînées par un courant d'azote pur et sec sur un excès de limaille de fonte de chrome chauffée au rouge.

Propriétés. — Le protobromure de chrome est un corps blanc dont la couleur devient d'un jaune ambré lorsqu'il est fondu. Sa saveur est styptique et analogue à celle des composés ferreux. Il se dissout dans l'eau en dégageant beaucoup de chaleur. Sa solution aqueuse est d'un beau bleu. Elle absorbe l'oxygène de l'air avec rapidité. Le protobromure de chrome est soluble dans l'alcool qu'il colore en bleu.

Si dans un tube contenant des cristaux de protobromure de chrome anhydre on fait passer un courant d'air bien desséché, le protobromure ne change pas d'aspect ; mais, pour peu que le gaz contienne d'humidité, le protobromure s'hydrate et cette solution absorbe aussitôt l'oxygène avec élévation de température.

Nous avons vu plus haut que le sesquichlorure, qui est insoluble dans l'eau froide, se dissout avec la plus grande facilité dans une solution aqueuse au dix-millième de protochlorure de chrome. Le liquide bleu que fournit le protobromure de chrome au contact de l'eau dissout rapidement non seulement le sesquibromure, mais aussi le sesquiiodure et le sesquichlorure de chrome. Le protoiodure de

chrome agit du reste de la même façon sur un quelconque des persels fournis par le chlore, le brome et l'iode avec le chrome [H. Moissan].

Si l'on veut obtenir une solution de protobromure de chrome, on peut réduire le sesquibromure par le zinc en présence d'une petite quantité d'acide bromhydrique et à l'abri de l'oxygène de l'air. De l'hydrogène se dégage, le liquide vert change de teinte, devient d'un beau bleu et, il est important alors de le décanter dans des flacons remplis de gaz acide carbonique, pour le séparer du zinc. Cette solution bleue renferme un mélange de bromure de zinc et de protobromure de chrome.

SESQUIBROMURE DE CHROME (Cr^2Br^3)

Sesquibromure de chrome anhydre. Préparation. — On peut obtenir le sesquibromure de chrome anhydre en faisant passer des vapeurs de brome sur un mélange intime de sesquioxyde de chrome et de charbon maintenu au rouge. Le dispositif de cette expérience sera le même que celui de la préparation du sesquichlorure de chrome.

Le sesquibromure de chrome se prépare encore en faisant agir, dans un courant d'azote au rouge, un excès de vapeurs de brome sur du chrome métallique [H. Moissan].

Propriétés. — On obtient, dans ces conditions, des écailles hexagonales qui paraissent noires sous une certaine épaisseur, mais qui, en couche mince, sont vertes par transparence et rouges par réflexion. Ces cristaux sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les solutions très étendues de protochlorure ou de sels de protoxyde de chrome [H. Moissan].

Les solutions alcalines les attaquent plus facilement que les cristaux de sesquichlorure. Chauffés en présence de l'air, ils s'oxydent et laissent comme résidu du sesquioxyde de chrome. Maintenus dans un courant d'hydrogène au rouge sombre, ils sont réduits et donnent du protobromure.

Sesquibromure de chrome hydraté. Préparation. — Pour préparer le sesquibromure de chrome hydraté, on peut dissoudre l'hydrate de sesquioxyde de chrome dans l'acide bromhydrique. Seulement comme l'oxyde employé retient toujours une certaine quantité de l'alcali qui a servi à le précipiter, on n'obtient pas un produit pur.

Il vaut mieux décomposer le chromate d'argent en le faisant digérer avec de l'acide bromhydrique étendu, additionné d'un peu d'alcool. On évapore ensuite le liquide jusqu'à consistance sirupeuse et l'on reprend par l'eau.

On peut encore réduire une solution étendue d'acide chromique pur par un léger excès d'acide bromhydrique. On maintient le tout à l'ébullition jusqu'à ce que la liqueur ait pris une belle teinte verte.

Propriétés. — La solution de sesquibromure de chrome, abandonnée dans le vide sec, donne difficilement des cristaux verts. A chaud, elle se dessèche en une masse

d'un vert brun, déliquescente à l'air. Chauffé, ce composé fournit des oxybromures, qui n'ont pas été étudiés, et qui doivent être analogues aux oxychlorures de Möberg.

La solution de sesquibromure de chrome, mise en présence de zinc et d'acide bromhydrique à l'abri de l'air, fournit une solution bleue de protobromure de chrome.

M. Varenne a obtenu un hydrate de sesquibromure de chrome cristallisé en traitant une solution chaude et concentrée de trichromate de potasse par l'acide bromhydrique. Le liquide obtenu, maintenu à 0 degré, laisse déposer de beaux cristaux violets, donnant avec l'eau une solution verte et ayant pour formule Cr^2Br^3, 16HO [*Comptes rendus*, t. XCIII, p. 727].

IODURES DE CHROME

PROTOIODURE DE CHROME (CrI)

On peut préparer ce composé à l'état anhydre en réduisant par l'hydrogène le sesquiiodure de chrome.

On l'obtient à l'état hydraté et mélangé d'iodure de zinc, en réduisant une solution de sesquiiodure par le zinc en présence de l'acide iodhydrique.

Le protoiodure de chrome anhydre est d'un blanc grisâtre. Il se dissout dans l'eau en donnant une solution bleue, présentant des propriétés identiques à celles du protochlorure et du protobromure. En présence de l'air humide, il absorbe rapidement l'oxygène et fournit une solution verte.

SESQUIIODURE DE CHROME (Cr^2I^3)

Pour préparer le sesquiiodure, on fait agir un excès de vapeurs d'iode entraînées par un courant d'azote sur du chrome métallique porté au rouge.

On obtient ainsi des cristaux de couleur foncée qui, en lames, paraissent rouges.

La solution de sesquiiodure de chrome peut être obtenue en faisant digérer le chromate d'argent avec de l'acide iodhydrique additionné d'une petite quantité d'alcool. On peut aussi la préparer en maintenant à l'ébullition une solution étendue d'acide chromique mélangée d'acide iodhydrique. Cette solution verte, évaporée à sec, ne fournit pas de cristaux.

FLUORURES DE CHROME

SESQUIFLUORURE DE CHROME (Cr^2Fl^3)

On obtient ce composé en mélangeant du sesquioxyde de chrome desséché mais non calciné et de l'acide fluorhydrique, en évaporant à sec et en calcinant le tout.

On peut aussi dissoudre l'hydrate de sesquioxyde de chrome dans l'acide fluorhydrique et évaporer à sec.

Le fluorure de chrome peut s'unir aux fluorures alcalins et former des sels doubles cristallisés, analogues aux composés fournis par le sesquichlorure d'aluminium.

Le sesquifluorure de chrome est vert foncé, comme l'oxyde de chrome, fusible à une haute température et à peine volatil à la température de fusion de l'acier. Sainte-Claire Deville l'a obtenu cristallisé sur le couvercle d'un creuset de platine dont la partie inférieure était chauffée à la température la plus élevée que puisse produire la lampe forge.

Ces cristaux sont des octaèdres réguliers dont les faces extrêmement brillantes ont des angles qui paraissent sensiblement égaux. Il en est de même des angles plans que forment les faces triangulaires. Le sesquifluorure de chrome est d'ailleurs très probablement isomorphe avec le sesquifluorure d'aluminium [Sainte-Claire Deville. *Des sesquifluorures métalliques. Ann. de ch. et de ph.*, 3e sem., t. ~~LXIX~~, T. 49, p. 79].

ACIDE FLUOCHROMIQUE

Préparation. — Ce composé, découvert par Unverdorben, se prépare en mêlant un chromate anhydre avec du spath fluor et de l'acide sulfurique de Nordhausen, et en distillant le mélange à une douce chaleur dans un vase de platine ou de plomb.

Propriétés. — Si l'on refroidit suffisamment le récipient, on obtient un liquide rouge de sang comme l'acide chlorochromique bouillant à une température peu élevée. Il n'attaque pas le mercure sec ; on peut donc le recueillir sur ce liquide dans des éprouvettes recouvertes d'un enduit transparent de résine. Sa décomposition par l'eau, permet de préparer l'acide chromique ainsi que nous l'avons vu à propos de ce composé.

L'analyse exacte de ce corps n'a pas encore été faite, et c'est par analogie avec l'acide chlorochromique dont il partage les propriétés, que nous le regardons comme un oxyfluorure.

Henri Rose avait pensé qu'il ne contenait que du fluor et du chrome, il lui avait assigné la formule $CrFl^5$. Cette composition n'est guère admissible et l'erreur de Rose tient probablement, ainsi que l'a fait remarquer Berzélius, à ce que ce chimiste, ayant employé de l'acide sulfurique ordinaire à la place d'acide fumant, a obtenu, en même temps que le fluorure d'Unverdorben, de l'acide fluorhydrique ; ce qui aura changé le rapport véritable du chrome au fluor.

COMBINAISONS DU CHROME AVEC L'AZOTE, LE PHOSPHORE ET L'ARSENIC

AZOTURE DE CHROME

Lorsqu'on chauffe du chlorure chromique anhydre dans un courant de gaz ammoniac sec, il se forme du chlorydrate d'ammoniaque qui se sublime, et le chlorure se décompose en produisant une lumière rouge pourpre, et laissant une poudre d'un brun marron. Cette poudre prend, sous le brunissoir, un éclat gris métallique; chauffée à l'air elle s'enflamme et brûle avec une vive lumière en se changeant en sesquioxyde de chrome. Liebig, qui fit le premier cette expérience, et à une époque où l'on ne connaissait pas d'azotures métalliques, prit le produit indiqué pour du chrome pulvérulent. C'est Schrœtter qui montra plus tard que la matière obtenue dans ces conditions, était une combinaison de chrome et d'azote.

Pour le préparer, il faut se servir du sesquichlorure de chrome sublimé anhydre. Le sesquichlorure, préparé par voie humide, ne saurait perdre son eau sans se changer en même temps en oxychlorure de chrome, et communique au produit un aspect variable suivant la proportion d'oxyde qui s'y trouve.

Calciné à l'abri de l'air, l'azoture de chrome ne perd pas d'azote. Mélangé d'oxyde de cuivre et chauffé dans un tube, il brûle aux dépens de l'oxyde avec production de lumière, en dégageant un mélange d'azote et d'acide hypoazotique. Chauffé dans un courant de gaz oxygène sec, il s'enflamme entre 150 et 200 degrés, et brûle avec une flamme rouge en se transformant en sesquioxyde de chrome.

Il n'est pas attaqué par la potasse en fusion ni par les acides étendus. L'acide sulfurique le dissout lentement à froid. L'eau régale le dissout en partie à l'ébullition.

L'azotate et le chlorate de potasse fondu décomposent rapidement l'azoture de chrome.

L'acide fluorhydrique ne l'attaque pas. Ni l'eau ni l'hydrogène n'agissent sur lui au rouge.

Schrœtter, à qui l'on doit les plus importantes de ces recherches, regardait l'azoture de chrome comme formé de 2 équivalents d'azote et de 5 d'hydrogène. Sa formule serait donc Cr^2Az^5. Mais le composé de Schrœtter est loin d'être pur. Il est du reste une circonstance qui semble avoir échappé aux chimistes qui se sont occupés de ce composé. S'il reste des vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque dans l'appareil, et il s'en forme constamment par l'action du gaz ammoniac sur le sesquichlorure de chrome, il se produira du protochlorure de chrome. Si, en effet, on recueille le produit préparé par l'action du gaz ammoniac sur le sesquichlorure de chrome au rouge dans de l'eau saturée d'acide carbonique et que l'on filtre à l'abri de l'air, on obtient une solution bleue, dissolvant avec la plus grande rapidité le sesquichlorure, et présentant bien tous les caractères du protochlorure.

Cette action du gaz ammoniac sur le sesquichlorure de chrome est donc moins simple qu'elle ne le paraît tout d'abord, et elle exigerait, pensons-nous, de nouvelles recherches.

PHOSPHURE DE CHROME

Les combinaisons que le chrome peut fournir avec le phosphore, ont été jusqu'ici incomplètement étudiées.

Lorsqu'on chauffe au feu de forge du phosphate de chrome tassé dans un creuset brasqué, on obtient du phosphure de chrome sous forme d'une masse affaissée d'un gris clair, ayant peu de cohérence et d'éclat. Si la température a été assez élevée, cette masse renferme quelques parcelles brillantes indiquant des cristaux.

Henri Rose a obtenu un phosphure de chrome en chauffant du sesquichlorure de chrome dans un courant d'hydrogène phosphoré. Il se dégage de l'eau et des vapeurs de phosphore; il reste une poudre noire qui est du phosphure de chrome ayant pour formule CrPh.

Ce corps est conducteur de l'électricité. Chauffé au chalumeau, il s'oxyde très difficilement à la flamme extérieure. Il est insoluble dans les acides; l'eau régale, dans laquelle on l'a fait bouillir pendant des heures, n'a pris qu'une faible coloration, et l'acide fluorhydrique n'exerce aucune action sur lui. La potasse en solution ne l'attaque pas, mais fondue, elle le décompose au rouge, avec dégagement d'un gaz combustible qui brûle avec une flamme jaune sans odeur de phosphore. La masse ne prend la couleur de l'acide chromique que lorsque le dégagement de gaz a cessé depuis longtemps. L'attaque de cette matière se fait mieux par un mélange de potasse et d'azotate alcalin.

COMBINAISONS DU CHROME AVEC LE BORE, LE SILICIUM ET LE CARBONE

Les combinaisons du chrome avec le bore et le silicium n'ont pas été étudiées.

Le carbone peut s'unir au chrome et fournir des fontes de chrome analogues aux composés carburés du manganèse et du fer. C'est ainsi que si l'on vient à maintenir au rouge dans un courant de chlore le chrome obtenu par le procédé de Deville, on peut isoler le charbon et le doser.

Mais jusqu'ici aucune recherche méthodique ne nous a fourni de détails, soit sur l'influence que peut exercer le charbon sur les propriétés du chrome, soit sur les quantités qui entrent en combinaisons. Le point de fusion très élevé du chrome et des carbures de chrome est du reste une difficulté qui arrête tout travail sur ce sujet.

Nous pensons devoir placer dans ce chapitre les combinaisons du cyanogène avec le chrome.

CYANURES DE CHROME

PROTOCYANURE DE CHROME

On obtient ce composé à l'état hydraté en mettant en présence à l'abri de l'air des solutions de protochlorure de chrome et de cyanure de potassium. Il se forme un précipité blanc qui, recueilli sur un filtre, ne tarde pas à subir un commencement d'oxydation, et à se changer en un composé gris verdâtre de cyanure et de sesquioxyde de chrome hydraté.

SESQUICYANURE DE CHROME

D'après Berzélius, le sesquicyanure de chrome se précipite en bleu gris clair quand on verse goutte à goutte une solution de sesquichlorure de chrome neutre dans une solution également neutre de cyanure de potassium jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Le composé qui se produit dans ces conditions ne paraît pas se dissoudre dans le cyanure de potassium.

Le sesquicyanure de chrome, blanc au moment où il se précipite, devient bientôt d'un bleu gris, et acquiert par le lavage et la dessiccation une couleur plus foncée.

Encore humide, il se dissout avec une couleur verte dans les acides étendus, même dans l'acide acétique. La potasse caustique le décompose à chaud en abandonnant du sesquioxyde de chrome, et la liqueur prend une faible teinte jaune par suite de la formation d'un sel double.

Nous estimons que cette étude des cyanures de chrome mériterait de nouvelles recherches.

CHROMOCYANURE DE POTASSIUM (Cy^3CrK^2)

Nous avons été amené, à la suite de recherches sur les sels de protoxyde de chrome, à reprendre l'étude des composés analogues aux ferrocyanures, formés par le chrome, le cyanogène et les différents métaux; nous donnons ici le résumé de nos recherches.

Nous devons rappeler que M. Descamps [Thèse présentée à la Faculté des sciences de Paris, 1869, et *Ann. de ch. et de ph.* (5), t. XXIX, p. 178, 1881] avait donné le nom de chromocyanure de potassium à un sel bleu très instable, fournissant avec l'eau une solution rouge qui se décomposait immédiatement.

Antérieurement à ces recherches, Berzélius [*Jahresb.*, t. XXV, p. 307, et *Traité de chimie*, édition française, 1846], en faisant réagir du cyanure chromique sur le cyanure de potassium, et ensuite Frésenius et Haidlen [*Ann. Chem. Pharm.*, t. XLIII, p. 135], en traitant une solution d'un sel chromique par le cyanure de potassium,

ont décrit comme étant le chromocyanure de potassium un sel jaune dont les propriétés se rapprochent bien de celles du composé potassique que nous avons préparé.

Préparation. — On met dans un vase fermé à la température ordinaire l'acétate de protoxyde de chrome et une petite quantité d'une solution aqueuse de cyanure de potassium, le mélange s'échauffe beaucoup, et il se forme un précipité de couleur foncée que surnage un liquide faiblement coloré en jaune paille. Si le cyanure de potassium est en excès, le précipité devient vert et le liquide se colore en jaune plus intense. On agite le flacon jusqu'à ce que la réaction soit complète, puis on l'abandonne pendant une huitaine de jours. La couleur du liquide devient moins foncée, et l'on trouve souvent dans le flacon une abondante cristallisation de longues aiguilles d'un jaune clair. On reprend le tout par de l'eau distillée, on filtre, on évapore jusqu'à cristallisation, et l'on obtient ainsi un sel jaune, contenant encore du carbonate et du cyanure de potassium, que l'on purifie par des cristallisations successives.

Le dégagement de chaleur qui se produit dans cette réaction est assez considérable pour être comparé à celui que l'on obtient dans la préparation du ferrocyanure de potassium. M. Berthelot [*Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 699] a démontré que, dans ce dernier cas, la stabilité de ce composé et ses réactions s'expliquent facilement par les conditions thermiques dans lesquelles il se produit.

Pour préparer le chromocyanure de potassium, on peut aussi calciner, à l'abri de l'air, un mélange de carbonate de potasse, de sang desséché et de chrome porphyrisé. On maintient au rouge pendant deux heures, on reprend ensuite par l'eau à l'ébullition, on filtre, on sature la solution d'acide carbonique, et par évaporation on obtient un mélange de cristaux de chromocyanure de potassium et de carbonate de potasse.

Nous avons encore obtenu le chromocyanure de potassium :

1° En faisant réagir du cyanure de potassium sur une solution de protochlorure de chrome. Cette réaction doit se faire à l'abri de l'air, dans un appareil traversé par un courant d'acide carbonique ;

2° En chauffant en tube scellé, à 100 degrés, du chrome porphyrisé avec une solution concentrée de cyanure de potassium ;

3° Par l'action du cyanure de potassium sur le carbonate chromeux. Cette dernière préparation fournit un sel très pur. On obtient tout d'abord le carbonate de protoxyde de chrome, par double décomposition, en faisant agir une solution de carbonate de potasse sur une autre solution de protochlorure de chrome, saturée d'acide carbonique, et maintenue à l'abri de l'air. Il se forme un précipité d'un blanc grisâtre, qui est lavé par décantation avec de l'eau saturée de gaz carbonique, puis mis en présence d'une solution de cyanure de potassium. Une partie du précipité se dissout, et la liqueur prend une teinte jaune. On peut alors l'évaporer à l'air libre, et l'amener à cristallation. Le chromocyanure de potassium se dépose avant le carbonate de potasse.

$$3KCy + CrO,CO^2 = K^2CrCy^3 + KO,CO^2.$$

Propriétés. — Le chromocyanure de potassium se présente en beaux cristaux maclés, de couleur jaune clair, qui peuvent atteindre parfois plusieurs centimètres de longueur. Il est très soluble dans l'eau : 10 centimètres cubes d'eau à 20 degrés en dissolvent 3 gr, 233. Sa solubilité augmente avec la température. L'alcool le précipite de sa solution aqueuse. Le chromocyanure de potassium est complètement insoluble dans l'alcool à 94 degrés, dans l'éther, le chloroforme, l'essence de térébenthine et la benzine.

Sa densité est de 1,71. Il n'agit pas sur la lumière polarisée. Sa solution saturée, examinée au spectroscope sur une épaisseur de 0m,15, présente une absorption totale du violet, une absorption plus faible du bleu et trois bandes bien visibles dans le vert.

Ce sel est anhydre ; placé dans le vide sec, il ne change pas d'aspect. Il est inaltérable à l'air, à la température ordinaire. Nous avons pu en conserver plus d'une année dans des vases ouverts, abandonnés dans le laboratoire, sans qu'aucune transformation se soit manifestée.

Sa solution aqueuse a une saveur complètement analogue à celle du ferrocyanure de potassium. Elle présente toujours une faible réaction alcaline, même lorsqu'elle est récente et préparée avec un sel pur. Portée à l'ébullition, elle prend une légère odeur d'acide cyanhydrique, et fournit un faible dépôt de sesquioxyde de chrome. Maintenue pendant plusieurs heures à 100 degrés, elle se décompose partiellement. Cette décomposition n'a pas lieu en présence d'une solution de cyanure de potassium.

Sous l'action du courant électrique, cette solution donne au pôle positif du chromicyanure de potassium, et au pôle négatif un dégagement d'hydrogène et de la potasse.

Le chromocyanure de potassium chauffé au rouge sombre, à l'abri de l'air, fond, puis dégage de l'azote, et laisse un résidu de chrome plus ou moins carburé et de cyanure de potassium.

Chauffé avec l'acide sulfurique monohydraté, il dégage de l'oxyde de carbone, tandis qu'avec l'acide sulfurique étendu, il donne de l'acide cyanhydrique. Les deux réactions sont tout à fait semblables à celles que fournissent les ferrocyanures dans les mêmes conditions.

Les corps oxydants, tels que le chlore, l'eau oxygénée, l'acide chromique, transforment la solution jaune clair de chromocyanure de potassium en un liquide rouge qui contient du chromicyanure.

De même que le fer dans les ferrocyanures, le chrome n'est pas décelé dans ce composé par les alcalis et les sulfures alcalins. En général, il ne donne pas de précipité avec les sels métalliques acides.

Ses réactions sont les suivantes :

Potasse et soude.	rien.
Sulfures alcalins.	rien.
Eau de chaux ou de baryte..	rien.
Sulfate de protoxyde de fer..	précipité rouge
Sulfate de sesquioxyde de fer.	coloration rouge.
Perchlorure de fer.	Id.

Chlorure de manganèse..	précipité blanc.
Sulfate de manganèse.	Id.
Sulfate de nickel.	précipité vert.
Sels de protoxyde de chrome.	précipité brun marron.
Protochlerure d'étain.	rien.
Bichlorure d'étain..	rien.
Sulfate de zinc.	précipité blanc.
Chlorure de zinc..	Id.
Chlorure de cadmium.	Id.
Chloruro de cobalt..	précipité clair.
Nitrate de bismuth.	précipité jaune clair.
Sulfate de cuivre.	précipité verdâtre.
Sous-acétate de plomb.	précipité blanc.
Bichlorure de mercure.	rien.
Chlorure d'or.	rien.
Azotate d'argent..	précipité jaune.
Chlorure de platine.	rien.

La réaction la plus sensible est donnée par les sels de protoxyde de fer. Une solution au dix-millième fournit encore une coloration apparente avec le sulfate ferreux.

Enfin son action physiologique est en tous points comparable à celle du ferrocyanure. Le cyanogène, qui, dans ce composé se transforme si facilement en acide cyanhydrique sous l'action de l'acide sulfurique étendu, n'agit pas sur l'organisme.

Pour cette étude nous avons choisi du chromocyanure de potassium parfaitement cristallisé qui est dissous dans l'eau et précipité ensuite par l'alcool. Le dépôt cristallin recueilli sur un filtre a été lavé avec de l'eau alcoolisée, puis séché sur l'acide sulfurique à la température ordinaire.

On a injecté à un cobaye adulte, au moyen d'une seringue de Pravaz et par deux piqûres simultanées, l'une au pli de l'aine et l'autre à l'aisselle, $0^{gr},750$ de sel en solution ; le poids représentait environ 1 gramme de matière par kilogramme d'animal. L'injection a été faite à deux heures trente minutes ; à quatre heures, l'urine du cobaye a été recueillie, et elle a fourni tous les caractères du chromocyanure de potassium. Après cette expérience, l'animal se portait très bien et ne présentait aucun trouble.

On voit donc que le chromocyanure passe rapidement dans la circulation, qu'il est en partie éliminé par les urines, et qu'il est complètement inoffensif [H. Moissan, *Sur le chromocyanure de potassium. Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIII, p. 1079].

CHROMOCYANURE DE BARYUM

Ce composé peut se préparer par l'action de l'eau de baryte sur une solution de chromocyanure de potassium. On obtient une poudre cristalline d'un blanc jaunâtre.

CHROMOCYANURE DE PLOMB

La poudre blanche amorphe que l'on obtient en traitant parties équivalentes de sous-acétate de plomb et de chromocyanure de potassium présente tous les caractères d'un chromocyanure.

ACIDE CHROMOCYANHYDRIQUE

Composé instable, se détruisant rapidement en présence de l'air, que l'on peut obtenir en faisant réagir une faible quantité d'acide chlorhydrique sur un excès de solution aqueuse de chromocyanure de potassium saturée d'éther.

Le corps blanc obtenu dans ces conditions se décompose en présence des acides ; avec l'eau, il donne une solution acide décomposant les carbonates alcalins, et fournissant des liquides qui présentent les caractères des chromocyanures [H. Moissan].

CHROMICYANURE DE POTASSIUM ($K^3Cr^2Cy^6$)

Sel peu stable pouvant s'obtenir par l'action du chlore sur la solution de chromocyanure de potassium.

On peut encore le préparer en chauffant le sesquicyanure de chrome en présence d'une solution de cyanure de potassium. On ajoute ensuite de l'alcool au mélange ; il se précipite d'abord du chromicyanure de potassium rouge, puis en présence d'un excès d'alcool, le cyanure de potassium en excès ne tarde pas à se déposer.

La solution de chromicyanure de potassium est rouge. D'après Deschamps, elle se réduirait par l'amalgame de sodium et fournirait le chromocyanure.

ACIDE CHROMICYANHYDRIQUE ($H^3Cr^2Cy^6$)

Böckmann a obtenu ce composé en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'eau tenant en suspension du chromicyanure d'argent. On évapore la liqueur dans le vide et l'on obtient de petits cristaux rougissant le tournesol et déplaçant l'acide carbonique de ses combinaisons.

SELS DE PROTOXYDE DE CHROME

Tandis que les combinaisons produites par les deux oxydes de chrome Cr^2O^3 et CrO^3 ont été l'objet de nombreux travaux, l'étude des composés formés par le pro-

toxyde CrO a été plus négligée. La difficulté de préparation de ces combinaisons salines qui, au contact de l'air, se transforment bien plus rapidement que les sels ferreux en sels de sesquioxyde, a été cause, sans doute, du petit nombre de recherches entreprises sur ce sujet.

Historique. — Les sels de protoxyde de chrome ont été étudiés par M. Peligot, par Möberg et, plus récemment, par l'auteur de cet article.

Nous pensons qu'avant de donner les propriétés et la préparation de ces composés, il ne sera pas indifférent de fixer, au point de vue historique, la part importante qui revient à M. Peligot dans ces délicates recherches.

Les publications de M. Peligot relatives aux sels chromeux comprennent deux Notes aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* : la première, du 23 septembre 1844 (t. XIX, p. 609) ; la deuxième, du 14 octobre 1844 (t. XIX, p. 734), et un Mémoire aux *Annales de chimie et de physique* (3), t. XII, p. 528, 1844.

Dans la première Note, M. Peligot annonce que ses recherches, commencées en 1842, l'ont amené à découvrir le protochlorure de chrome, l'acétate de protoxyde de chrome, et un sulfate double CrO, SO^3, KO, SO^3, 6HO.

Dans la seconde Note, ainsi que dans son Mémoire aux *Annales*, M. Peligot entre dans les détails de préparation de ces différents composés ; il décrit les propriétés du protochlorure de chrome et son action sur le sesquichlorure ; il étudie la formation de l'oxyde Cr^3O^4, et tire, de nombreuses analyses de l'acétate de protoxyde de chrome, la valeur de l'équivalent du chrome.

La première publication de Möberg porte comme titre : *Dissertatio chimica de chloreto chromico*. L'auteur signale dans ce travail quelques nouvelles particularités du sesquichlorure de chrome. Il donne les formules de différents hydrates de sesquichlorure, étudie le résidu sec que laisse cette solution de sesquichlorure de chrome évaporée à siccité aux températures de 120, 150, 170 et 200 degrés. Ses recherches l'amènent à conclure qu'il existe différents oxychlorures dont il fixe la composition. Enfin, il chauffe le sesquichlorure de chrome dans un courant d'hydrogène impur, et il obtient ainsi une nouvelle substance qu'il soupçonne simplement d'être le protochlorure de chrome. Le produit ainsi préparé renfermait 7 pour 100 de résidu insoluble.

Nous ne pouvons mieux faire du reste, pour montrer où en était la question à cette époque, que de donner la traduction littérale de la conclusion de cette dissertation reproduite par le *Journal für praktische Chemie*, t. XXIX (année 1843) et portant pour titre : *Ueber das Chromchlorid von Ad. Möberg aus Helsingfors* (*Auszug aus einer Dissertation : « De chloreto chromico. »*)

Voici cette conclusion : « Existe-t-il un chlorure de chrome CrCl ? C'est là une question à laquelle on ne peut encore répondre, car on ne sait rien de précis sur la constitution que pourrait avoir ce corps et sur la façon dont il se conduirait avec l'eau. Mais, comme j'ai posé dans ce travail les bases d'une étude plus approfondie de ce corps, étude qui serait d'un grand intérêt théorique, je poursuivrai mes recherches et ferai bientôt de ce corps l'objet d'une communication spéciale. »

Ce n'est qu'en 1848, c'est-à-dire cinq ans plus tard, et quatre ans après les publications de M. Peligot, que Möberg indiqua, dans un nouveau Mémoire, la pré-

paration et les propriétés de quelques composés du protoxyde de chrome. Ce travail a été présenté en deux fois par le *Journal für praktische Chemie*.

En résumé, si Möberg a été le premier à réaliser cette expérience imparfaite, qui consistait à chauffer du sesquichlorure de chrome dans de l'hydrogène mal desséché, c'est bien à M. Peligot que revient l'honneur d'avoir établi, par des expériences précises, l'existence des sels de protoxyde de chrome.

SULFATES DE PROTOXYDE DE CHROME

Sulfate de protoxyde de chrome (CrO, SO^3, 7HO). — Ce composé est un beau sel bleu, ressemblant au sulfate de cuivre comme couleur, et qui peut être obtenu facilement par l'action de l'acide sulfurique sur l'acétate de protoxyde de chrome.

Préparation. — Dans un flacon traversé par un courant d'acide carbonique, et contenant une certaine quantité d'acétate de protoxyde de chrome encore humide, on verse de l'acide sulfurique pur étendu d'eau. Le flacon s'échauffe, le précipité rouge entre en solution, et l'on obtient un liquide coloré en bleu qui, par refroidissement, laisse déposer de beaux cristaux bleus. Ces cristaux sont séparés des eaux mères, lavés d'abord avec une solution concentrée de sulfate de protoxyde de chrome obtenue précédemment, ensuite avec de l'eau distillée. Les cristaux sont enfin essorés entre des feuilles de papier à filtrer jusqu'à ce qu'ils aient perdu toute l'eau interposée. Ces opérations doivent se faire entièrement dans une atmosphère d'acide carbonique et tous les liquides employés doivent être saturés du même gaz [H. Moissan. *Ann. de ch. et de ph.* (5), t. XXV, p. 401].

On peut encore préparer le sulfate de protoxyde de chrome à 7 équivalents d'eau, en attaquant du chrome métallique à l'abri de l'air par l'acide sulfurique étendu et chaud, et plus particulièrement la variété de chrome préparée par distillation de l'amalgame de chrome à 350 degrés, dans un courant d'hydrogène [H. Moissan].

Propriétés. — Le sulfate de protoxyde de chrome a une saveur styptique. Sa solubilité est assez grande; 100 cc d'une solution saturée à 0 degré renferment 12gr,35 de sel. Il est à peu près insoluble dans l'alcool. Ce sulfate est isomorphe avec les sulfates de protoxyde à 7 équivalents d'eau.

Le sulfate chromeux est un réducteur énergique. Aussitôt que ce sel se trouve en présence de l'air, il absorbe l'oxygène avec rapidité. En même temps, sa température s'élève et il se transforme en une bouillie verdâtre. Sa faculté réductrice est telle, que si l'on abandonne pendant quelques jours le sulfate de protoxyde de chrome en présence de l'acide acétique, provenant de l'acétate de protoxyde de chrome, employé dans la préparation, la liqueur devient verte; l'acide acétique est réduit et le chrome peroxydé.

La solution aqueuse de sulfate chromeux absorbe avec facilité le bioxyde d'azote en se colorant en brun.

SULFATE DE PROTOXYDE DE CHROME (CrO, SO^3, HO)

Préparation. — On prépare ce sel en mélangeant de l'acétate de chrome humide avec un grand excès d'acide sulfurique concentré. Le liquide s'échauffe beaucoup, et si l'on opère exactement à l'abri de l'air, on ne tarde pas à voir se réunir au fond du flacon une poudre cristallisée que l'on isole à la trompe, et qu'on lave rapidement avec de l'alcool saturé d'acide carbonique dans une atmosphère du même gaz [H. Moissan].

Propriétés. — Ce sulfate est blanc, très bien cristallisé et plus stable au contact de l'air que le sulfate à 7 équivalents d'eau. Mis en contact d'une petite quantité d'eau, il fournit le sulfate bleu $CrO, SO^3, 7HO$, et il se dissout dans un excès de liquide en donnant une solution bleue.

Chauffé au rouge, il laisse un résidu de sesquioxyde de chrome, en dégageant de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique.

SULFATE DOUBLE DE PROTOXYDE DE CHROME ET DE POTASSE ($CrOSO^3, KO, SO^3, 6HO$)

Préparation. — M. Peligot a préparé ce sel en mettant du protochlorure de chrome en contact avec une dissolution de sulfate neutre de potasse saturée à froid, et en ajoutant à ce mélange une quantité d'alcool suffisante pour y faire naître un léger précipité. Cette liqueur, abandonnée à elle-même dans un flacon bouché, fournit, deux semaines après, des cristaux bleus, en prismes très nets de forme rhomboïdale.

On peut encore obtenir ce composé en traitant l'acétate de protoxyde de chrome par une quantité suffisante d'une solution chaude de sulfate acide de potasse, ou en mettant en contact des solutions de sulfate de potasse et de sulfate de protoxyde de chrome [H. Moissan].

Propriétés. — Ce sel se présente en cristaux d'une belle couleur bleue, pouvant atteindre parfois plus d'un centimètre de longueur. Exposés à l'air, ils verdissent très promptement en absorbant l'oxygène. Leur analyse faite par M. Peligot a conduit à la formule $CrO, SO^3, KO, SO^3, 6HO$.

Ce sulfate offre, par conséquent, la même composition que celle d'une série très nombreuse de sulfates doubles, formés par des oxydes isomorphes avec la magnésie. Sa forme cristalline exacte n'a pu être déterminée encore, par suite de la difficulté que présente sa conservation au contact de l'air ; néanmoins, en comparant son aspect extérieur avec celui des cristaux du sulfate double de fer et de potasse $FeO, SO^3, KO, SO^3, 6HO$, on est porté à considérer ces deux sels comme cristallisant dans le même système.

CARBONATE DE PROTOXYDE DE CHROME (CrO, CO^2)

On obtient facilement ce composé par double décomposition, en traitant, à l'abri de l'air, un sel soluble de protoxyde de chrome, chlorure ou sulfate, par du carbonate de soude. Il se forme un dépôt amorphe d'un blanc grisâtre, qu'on lave par décantation, et que l'on sèche dans le ballon même où il été préparé.

Si l'on abandonne cette poudre, dans un verre rempli d'eau, au contact de l'air, sa couleur fonce et devient rouge brique ; puis, après plusieurs jours, elle est entièrement formée d'hydrate bleuâtre de sesquioxyde de chrome. Il est probable qu'il se produit tout d'abord, en présence d'une petite quantité d'oxygène, un carbonate chromique plus ou moins basique, analogue aux composés correspondants du fer étudiés par Langlois [*Chem. News.*, t. I, p. 110] et par Barratt [*Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XLVIII, p. 506].

L'analyse de ce composé a été faite en dosant sur un même échantillon, encore humide, l'acide carbonique et le chrome. Les chiffres trouvés ont donné le rapport 1,42. La formule CrO, CO^2 donnerait $\frac{CrO}{CO^2} = 1,556$ [H. Moissan].

Le carbonate chromeux est très avide d'oxygène, et fournit par sa calcination à l'abri de l'air du sesquioxyde de chrome et de l'oxyde de carbone. Il est un peu soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique.

PHOSPHATE DE PROTOXYDE DE CHROME ($3CrO, PhO^5 + Aq$)

Lorsque qu'on traite un excès de sel soluble de protoxyde de chrome par du phosphate de soude, on obtient un abondant précipité bleu gélatineux de phosphate tribasique de protoxyde de chrome qu'on lave par décantation. Ce composé se dissout avec la plus grande facilité dans les acides minéraux, et même dans les solutions d'acide citrique, tartrique et dans l'acide acétique. A peu près insoluble dans l'eau, il lui donne cependant une légère coloration lorsque ce liquide est saturé d'acide carbonique. Il fixe rapidement l'oxygène atmosphérique et se transforme en phosphate de sesquioxyde de chrome de couleur verte.

Le dosage du phosphore et celui du chrome, faits sur le même échantillon, ont fourni le rapport 0,40 ; la formule $PhO^5, 3CrO$ donnerait $\frac{Ph}{3Cr} = 0,3938$ [H. Moissan].

Le phosphate de protoxyde de chrome, chauffé sous pression à 100 degrés, soit pur soit mélangé de phosphate de soude, reste à l'état amorphe.

ACÉTATE DE PROTOXYDE DE CHROME ($C^4H^3CrO^4HO$)

PROPRIÉTÉS. — Ce composé a été obtenu pour la première fois par M. Peligot, en mettant en présence des dissolutions assez étendues de protochlorure de chrome

et d'acétate de soude. Si l'on emploie ces deux corps dans les rapports indiqués par leurs équivalents, on voit naître rapidement, dans la liqueur rouge qui résulte de leur mélange, de petits cristaux brillants, de couleur rouge, qui se précipitent rapidement au fond du vase dans lequel ils se forment.

Il est nécessaire que la filtration de la dissolution bleue de protochlorure de chrome, le mélange et l'agitation des liqueurs, la filtration et le lavage de l'acétate de protoxyde de chrome, la dessication de ce sel, en un mot toutes les opérations qui le concernent, se fassent à l'abri du contact de l'air dont il absorbe l'oxygène avec une extrême avidité. On remplit ces conditions en recueillant les liqueurs dans des flacons remplis d'avance d'acide carbonique en les filtrant, soit sous une cloche traversée par ce gaz, soit dans des entonnoirs fermés avec une plaque de verre rodée percée d'une ouverture par laquelle arrive le courant d'acide carbonique et d'une autre ouverture pour la sortie du même gaz. Le lavage du sel s'opère avec de l'eau privée d'air par l'ébullition ou par un courant d'acide carbonique. Sa dessication se fait dans le vide sec produit par une bonne machine pneumatique [Peligot. *Recherches sur le chrome. Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XII, p. 528].

Comme le protochlorure de chrome est assez difficile à obtenir, puisque l'on doit partir du sesquichlorure anhydre, voici comment nous conseillons de préparer l'acétate de protoxyde de chrome.

L'acide chromique du commerce est traité dans un ballon muni d'un réfrigérant par un excès d'acide chlorhydrique. Il se dégage du chlore en abondance, un peu d'acide chlorochromique lorsque le liquide est concentré, et il reste en dernier lieu une solution de sesquichlorure de chrome.

Cette solution acide est mise en contact de zinc dans un ballon à l'abri de l'air; l'hydrogène qui se forme réduit le sesquichlorure, et de verte, la solution devient bleue. Le liquide est alors décanté dans des flacons remplis d'acide carbonique, et contenant une solution saturée d'acétate de soude. Une fois fermé, le flacon est agité et il ne tarde pas à se déposer un abondant précipité rouge d'acétate de protoxyde de chrome. Ce sel est alors lavé par décantation avec de l'eau distillée froide, saturée d'acide carbonique, dans un courant de ce même gaz.

On peut encore réduire, comme l'a conseillé M. Debray, une solution d'alun de chrome par le zinc et une petite quantité d'acide sulfurique en conduisant l'expérience comme précédemment.

Lorsque l'on veut obtenir cet acétate cristallisé, il faut employer des solutions moins concentrées et chaudes. Par le refroidissement le sel cristallise.

Propriétés. — Ce sel est rouge, peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool. L'eau chaude le dissout mieux ; la liqueur rouge, qui résulte de sa dissolution, prend très rapidement, au contact de l'air, la teinte violacée qui caractérise les sels organiques de sesquioxyde de chrome [Peligot].

Lors même qu'il est sec, il ne peut être conservé que dans des flacons remplis d'acide carbonique ou d'azote. L'action de l'air le transforme en une poudre verte très soluble dans l'eau [Peligot].

Traité par l'acide sulfurique il fournit le sulfate bleu de protoxyde de chrome $CrO, SO^3, 7HO$ [H. Moissan].

FORMIATE DE PROTOXYDE DE CHROME

Sel rouge que l'on peut obteuir en faisant réagir le protochlorure de chrome sur une solution d'un formiate alcalin.

Les propriétés de ce composé sont analogues à celles de l'acétate de protoxyde de chrome. Il se détruit rapidement en présence de l'oxygène et il agit comme un réducteur énergique.

OXALATE DE PROTOXYDE DE CHROME ($C^4Cr^2O^8$, H^2O^2)

Préparation. — Pour obtenir ce composé, M. Moissau a fait réagir une solution d'acide oxalique, portée à l'ébullition, sur l'acétate de protoxyde de chrome.

Dans un ballon traversé constamment par un courant d'acide carbonique bien privé d'oxygène, on met en présence de l'acétate de protoxyde de chrome et une quantité d'acide oxalique suffisante pour que l'acétate entre en solution. Un excès d'acide doit être évité. Le liquide prend une couleur foncée. On le porte à l'ébullition pendant dix ou quinze minutes ; l'acide acétique distille en même temps que de la vapeur d'eau, et une poudre grenue, bien cristallisée, se réunit au fond du ballon. On laisse refroidir, on décante et on lave par filtration ou décantation, d'abord avec de l'eau, ensuite avec de l'alcool, les deux liquides étant saturés d'acide carbonique. On sèche ensuite la masse pâteuse ainsi obtenue dans des vases poreux traversés par un courant d'acide carbonique sec.

Si l'on ne portait pas à l'ébullition la solution d'acide oxalique et d'acétate de chrome, il ne se formerait pas d'oxalate de protoxyde de chrome. Nous avons laissé, pendant des mois, de semblables solutions à la température du laboratoire sans obtenir aucun dépôt. Si l'on essaie de précipiter par l'alcool un mélange d'acide oxalique et d'une solution de protochlorure de chrome, l'alcool est réduit, et à la longue, il ne se dépose que de l'oxalate de sesquioxyde. Du reste, dans la préparation que nous venons d'indiquer, en même temps que l'oxalate de protoxyde se forme, une partie du chrome est peroxydée et fournit des sels verts solubles dont on se débarrasse par des lavages.

Propriétés. — Le protoxalate de protoxyde de chrome est une poudre jaune parfaitement cristallisée, dont la couleur se rapproche de celle de l'oxalate ferreux. Sa densité est de 2,468. C'est le plus stable des sels de protoxyde de chrome obtenus jusqu'ici. On peut facilement, lorsque la température n'est pas supérieure à 6 ou 8 degrés, laver ce sel en présence de l'air. Lorsqu'il est sec, il se conserve très bien, même dans des vases ouverts abandonnés dans le laboratoire. Il présente donc, sous ce rapport, une grande analogie avec l'oxalate de protoxyde de fer.

Chauffé dans un courant d'hydrogène sulfuré, il donne une poudre noire de sulfure de chrome. Dans un courant de chlore sec au rouge sombre, il se transforme en sesquichlorure de chrome. Dans un courant d'hydrogène à 440 degrés, il se

décompose, en laissant cette variété de sesquioxyde de chrome facilement attaquable par le chlore et l'hydrogène sulfuré. Il en est de même en le chauffant dans un tube fermé. Il existe donc ici une différence notable entre l'oxalate chromeux et l'oxalate ferreux. Ce dernier, en effet, peut, ainsi que le protoxalate d'uranium, fournir par sa calcination un protoxyde pyrophorique. Le même fait ne se présente pas pour l'oxalate de protoxyde de chrome. Cela n'a rien qui doive nous surprendre, puisque l'on sait, d'après M. Debray, qu'un mélange à volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, agit de façon très différente sur les divers métaux. Dans un semblable milieu, vers 1 000 degrés, le fer fournira un protoxyde, le molybdène et le tungstène des bioxydes, et le chrome un sesquioxyde.

SUCCINATE DE PROTOXYDE DE CHROME

Möberg a obtenu ce composé en mélangeant des solutions de succinate d'ammoniaque et de protochlorure de chrome.

Sel rouge, pouvant fournir de petits cristaux, peu solubles dans l'eau et instables en présence de l'air atmosphérique.

SALICYLATE DE PROTOXYDE DE CHROME

On prépare le salicylate de protoxyde de chrome par double décomposition entre un salicylate alcalin et une solution de protochlorure de chrome.

Poudre rouge cristalline, s'échauffant rapidement en présence de l'oxygène de l'air, et passant immédiatement à l'état de composé de sesquioxyde. Maintenu à 100 degrés dans un courant d'hydrogène pur, ce sel devient anhydre. En présence de l'eau il se dédouble en acide salicylique et en salicylate basique.

SELS DE SESQUIOXYDE DE CHROME

Généralités. — Le sesquioxyde de chrome fournit, avec les acides, un assez grand nombre de combinaisons salines, présentant de l'analogie avec les sels d'alumine et de sesquioxyde de fer.

A l'état hydraté, les sels de sesquioxyde de chrome présentent deux modifications distinctes : ils sont verts ou violets sans que leur composition soit modifiée.

Les sels verts ont en dissolution une belle couleur vert émeraude et sont incristallisables. Dans le vide sec, ils fournissent un sirop vert foncé entièrement soluble dans l'eau.

Les sels violets cristallisent facilement, mais aussitôt qu'ils atteignent une température voisine de 100 degrés, ils fournissent la modification verte incristallisable.

On ne doit considérer comme verts que les sels de sesquioxyde de chrome qui, par transmission, paraissent tels à la lumière du gaz. Les solutions qui semblent vertes à la lumière solaire, peuvent contenir une forte proportion de sel violet. Cette réaction de la lumière artificielle est tellement sensible, qu'il est facile d'observer qu'une solution d'alun violet, franchement vert quelques minutes après l'ébullition, a déjà repris une heure après une teinte d'un violet bien caractérisé. [Etard. *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1090].

En général, les dissolutions des sels verts deviennent violettes à la longue. Si l'on ajoute une petite quantité d'acide azotique à la solution d'un sel vert, on active sa transformation [Lœwel].

Divers réactifs permettent de passer immédiatement d'une modification à l'autre. Les sels verts, en solution étendue, deviennent d'un violet carmin dès qu'on les additionne à froid d'une petite quantité d'azotite de potasse. La teinte carminée, qui se développe au moment du mélange des deux dissolutions et qui ressemble à celle des composés amidochromiques, disparait peu à peu et passe au bleu violet de l'alun de chrome. Le sulfocyanure de potassium produit plus lentement les mêmes phénomènes [Etard. *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 1306].

Les sels violets deviennent vert clair en quelques secondes à froid, sous l'influence des arséniates ou de l'acide arsénique libre. Ils ne peuvent plus alors revenir au violet par les azotites [Etard. *Loc. cit.*].

Nous rappelons ici que nous désignons sous le nom de sels violets tous les sels de chrome dont la couleur peut varier du grenat au violet.

Les caracteres chimiques présentés par les solutions des sels verts ou violets sont bien différents. C'est ainsi que pour les sels violets, la précipitation du chlore par l'azotate d'argent ou de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum est complète. Une solution verte de sesquichlorure de chrome ne laissera précipiter à la température ordinaire que les deux tiers de son chlore par un sel d'argent soluble [Peligot]. Le sulfate violet de chrome en solution dans l'eau précipitera incomplètement par le chlorure de baryum à froid [Lœwel].

L'ammoniaque fournit un précipité avec les solutions vertes et violettes; mais l'oxyde des sels verts est insoluble dans un excès de réactif, tandis que l'oxyde de la modification violette s'y dissout assez rapidement en donnant une couleur rouge [Fremy].

Le phosphate violet de chrome qui est insoluble, mis en présence d'une solution d'azotate d'argent, se transforme facilement à froid, comme la plupart des phosphates de protoxyde, en phosphate jaune d'argent; le phosphate vert de chrome, obtenu en chauffant le premier à 100 degrés, ne subit plus cette transformation; au contraire du phosphate d'argent, porté à l'ébullition avec une dissolutiou un peu concentrée de sel vert de chrome, donne un précipité de phosphate vert qui se comporte, dans ces conditions, comme un phosphate de sesquioxyde [H. Debray].

L'explication qui nous semble la plus simple, consiste à admettre deux variétés de sesquioxyde de chrome, l'une verte et l'autre violette, pouvant fournir chacune une série de sels, et permettant de passer de l'uue à l'autre suivant les conditions de température et de milieu.

La modification violette serait stable à froid et la verte à chaud. On pourrait donc obtenir l'une ou l'autre variété dans le même liquide, comme on obtient des

cristaux de soufre prismatique ou de soufre octaédrique dans le sulfure de carbone suivant la température à laquelle se fait l'expérience.

Nous croyons devoir rapporter ici l'expérience suivante, que nous avons déjà citée à propos de l'hydrate de sesquioxyde de chrome. Lorsqu'on précipite à froid un sel de la modification violette par la potasse ou la soude, et qu'on redissout, après l'avoir lavé, ce précipité dans un acide, on obtient un sel de la modification violette. Si l'on précipite de même un sel de la modification verte et qu'on redissolve le précipité dans un acide, on obtient un nouveau sel appartenant à la modification verte. Il suit de là que la propriété en question appartient à l'oxyde précipité [Berzélius. *Traité de chimie*, 2e édit. française, t. IV, p. 603].

SULFATE VIOLET (Cr^2O^3, $3SO^3$, $15HO$)

Préparation. — Schrœtter obtient ce composé de la manière suivante : On mélange 8 parties de sesquioxyde de chrome hydraté desséché à 100 degrés avec 9 à 10 parties d'acide sulfurique concentré, et on laisse ce mélange se transformer lentement en une liqueur verte; celle-ci reste ensuite pendant quelques semaines abandonnée à elle-même dans un vase incomplètement fermé à la température ordinaire du laboratoire. Dans ces conditions, l'acide sulfurique absorbe peu à peu l'humidité de l'air, le sel passe de la modification verte à la modification violette, et l'on obtient une masse cristalline d'un bleu vert.

En dissolvant ces cristaux dans l'eau, on obtient une solution violette qui est traitée par l'alcool. Le sulfate de sesquioxyde de chrome se précipite sous la forme d'un sable cristallin violacé, et l'excès d'acide sulfurique, ainsi que le sulfate vert incristallisable restent en solution.

Pour obtenir des cristaux plus volumineux, on redissout le sel violet dans l'eau, on ajoute de nouveau de l'alcool de manière à déterminer un léger précipité persistant. On étend ensuite une membrane mouillée sur l'ouverture du vase renfermant la solution; l'eau s'évapore insensiblement à travers la membrane, et l'alcool se concentrant peu à peu détermine la cristallisation du sel en octaèdres de couleur violacée.

Lœwel a préparé le sulfate violet en traitant une solution d'azotate de chrome violet par de l'acide sulfurique étendu. En faisant évaporer dans le vide, on obtient des cristaux analogues à ceux de Schrœtter.

Propriétés. — Ce sulfate cristallise en octaèdres réguliers qui, vus par réflexion, sont d'un rouge violet et rouge grenat par transmission. Il est très soluble dans l'eau; 100 parties de sel n'exigent que 83 parties d'eau froide pour se dissoudre.

SULFATE VIOLET DE SESQUIOXYDE DE CHROME (Cr^2O^3, $3SO^3$, $18HO$)

Ce sulfate cristallise avec 18 équivalents d'eau comme le sulfate d'alumine

$Al^2O^3, 3SO^3, 18HO$. Il a été obtenu par Traube qui l'a confondu avec le sulfate à 15 équivalents d'eau, et c'est M. Etard qui en a établi la composition.

Préparation. — On prépare un mélange d'une partie et demie d'acide sulfurique concentré et de deux parties et quart d'eau dans lequel on dissout une partie d'acide chromique. Le tout est placé dans un cristallisoir, et, à la surface du liquide, surnage une capsule contenant de l'éther. On recouvre l'appareil d'une cloche et on l'abandonne à lui-même pendant plusieurs jours. La vapeur d'éther réduit lentement l'acide chromique ; il se produit une masse de petits cristaux violacés que l'on jette sur un filtre et qu'on lave ensuite à l'alcool.

Propriétés. — Le sulfate chromique, ainsi préparé, est un beau sel violet, inaltérable à l'air, cristallisé en lamelles et présentant une composition bien définie. Séché à l'air libre, il contient 18 équivalents d'eau. Il perd 30,5 de son poids à l'étuve à 100 degrés, et se transforme alors par perte de 12HO en sulfate vert cristallisé par pseudomorphose et renfermant $Cr^2O^3, 3SO^3, 6HO$ [Etard. *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1090].

Ce dernier sel, qui est devenu déliquescent, peut perdre ces 6 équivalents d'eau et se transformer en sulfate anhydre.

$$Cr^2O^3, 3SO^3.$$

D'après ces recherches, M. Etard a donc été conduit à assigner la formule suivante au sulfate violet de chrome.

$$Cr^2O^3, 3SO^3, 6HO + 12Aq.$$

SULFATE VERT

On peut l'obtenir en dissolvant l'hydrate de sesquioxyde de chrome dans l'acide sulfurique concentré. La dissolution, qui se fait avec facilité pour peu que l'on élève la température, fournit un liquide renfermant toujours un excès d'acide sulfurique.

Il vaut mieux chauffer le sulfate violet qui, en fondant dans son eau de cristallisation, passe rapidement à la modification verte. Si l'on dissout le sel violet dans l'eau, et qu'on chauffe le liquide entre 65 et 70 degrés, il devient vert et abandonne après évaporation une masse verte incristallisable.

Le sulfate vert de chrome est soluble dans l'alcool ; cette propriété permet de le séparer facilement du sel violet.

Lorsqu'on ajoute du chlorure de baryum en excès à une solution de sulfate vert, tout l'acide sulfurique n'est pas précipité immédiatement ; une partie de cet acide reste dans la liqueur, et forme avec la baryte et l'oxyde de chrome une combinaison soluble, instable, qui se détruit à l'ébullition [Lœwel. *Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XIV, p. 244].

Une solution concentrée de sel vert, surtout si elle contient un faible excès d'acide, passe en quelques jours à la modification verte.

Sulfates basiques de sesquioxyde de chrome. — Berzélius, dans son traité de chimie, mentionne l'existence de deux sulfates basiques de sesquioxyde de chrome ayant pour formule Cr^2O^3, $2SO^3$ et $3Cr^2O^3$, $2SO^3$. Le premier de ces composés s'obtient en dissolvant le sesquioxyde de chrome hydraté dans de l'acide sulfurique légèrement étendu. La solution verte, ainsi préparée, fournit, après évaporation, un résidu vert, soluble dans une petite quantité d'eau et se précipitant en présence d'un excès de liquide.

Le sulfate de formule $3Cr^2O^3$, $2SO^3$ s'obtient en faisant bouillir la solution du sulfate précédent, ou en précipitant incomplètement le sulfate neutre par la potasse ou la soude. C'est une poudre d'un vert clair très hygroscopique qui, desséchée à 100 degrés, renferme 28,25 d'eau pour 100. Le sel est soluble dans les acides, mais sa solubilité diminue à mesure que la température s'élève. Calciné avec les alcalis ou les carbonates alcalins, il se décompose incomplètement.

Ces deux sulfates basiques ne présentent aucun indice de cristallisation.

SULFATE ROUGE INSOLUBLE (Cr^2O^3, $3SO^3$, SO^3HO)

Préparation. — On obtient ce composé en chauffant le sulfate de chrome hydraté en présence d'un excès d'acide sulfurique sans porter ce dernier à l'ébullition. Si l'acide est en grand excès, la liqueur se trouble et il se dépose une poudre de couleur fleur de pêcher dont la teinte s'affaiblit par refroidissement. Avec une faible quantité d'acide, il reste une matière transparente, fondue, d'un jaune clair, qui, après évaporation, fournit le sulfate rouge.

Traube l'a préparé en mettant en présence d'un excès d'acide sulfurique à chaud de l'oxyde de chrome hydraté, un sel de chrome ou un chromate [*Ann. de Millon et Reiset*, 1849, p. 146].

La meilleure méthode de préparation est celle de Kopp. Elle consiste à projeter peu à peu du bichromate de potasse en poudre dans un grand excès d'acide sulfurique monohydraté, maintenu à une température un peu inférieure à celle de son point d'ébullition. Il se précipite une poudre violacée cristalline, et il ne reste point trace de sel de chrome en solution dans l'acide. Le précipité est filtré sur du coton de verre, lavé à l'eau et séché [Kopp. *Comptes rendus*, t. XVIII, p. 1156].

Propriétés. — Ce sulfate, d'une couleur rougeâtre à la lumière solaire et verte à la lumière du gaz, est insoluble dans l'eau et les acides. Il n'est pas décomposé par les solutions alcalines à la température ordinaire ; à l'ébullition, la potasse ne le décompose qu'incomplètement. La chaleur le transforme en sesquioxyde de chrome, acide sulfureux et oxygène.

ALUNS DE CHROME

Le sulfate de sesquioxyde de chrome $Cr^2O^3, 3SO^3$ peut s'unir aux sulfates alcalins et fournir une série de sels doubles dont la formule générale est :

$$Cr^2O^3, 3SO^3, RO, SO^3, 24HO.$$

Ces composés ont la même constitution et renferment la même proportion d'eau que les aluns, sels doubles d'alumine de forme

$$Al^2O^3, 3SO^3, RO, SO^3, 24HO.$$

Ils sont isomorphes avec eux, cristallisent tous dans le système cubique. A cause de la similitude de leurs propriétés, on a donné le nom d'aluns de chrome à ces sulfates doubles d'alcali et de sesquioxyde de chrome.

Comme tous les sels de chrome, ces composés peuvent nous donner des sels verts et des sels violets. Si nous maintenons quelques instants un alun violet à la température de 100 degrés, il se transformera en un sel vert incristallisable.

On avait pensé que le sel vert n'était qu'un mélange des deux sulfates. Cette supposition était fondée en partie sur ce que les sels doubles ne cristallisent pas, et en partie sur une assertion de Fischer, d'après laquelle la solution d'alun vert, soumise à l'évaporation, laisse cristalliser isolément le sulfate de potasse, tandis que le sulfate de chrome reste comme résidu.

Schrœtter a démontré depuis que le sulfate de potasse ne se sépare dans ces conditions qu'en très petite quantité, et que lorsqu'on ajoute de l'alcool à la solution verte, le sel double se précipite sous forme d'un épais sirop de couleur verte. L'alcool se colore très légèrement en vert, et il se dépose sur les parois du vase un peu de sulfate de potasse, correspondant au sulfate de chrome libre que l'alcool dissout. Si la combinaison des deux sels n'existait pas dans la modification verte, le sulfate de chrome se dissoudrait entièrement dans l'alcool et le sulfate de potasse serait précipité.

SULFATE DOUBLE DE SESQUIOXYDE DE CHROME ET DE POTASSE

$$(Cr^2O^3, 3SO^3, KO, SO^3, 24HO)$$

Préparation. — 1° On peut obtenir l'alun violet de chrome et de potasse en dissolvant les deux sulfates dans l'eau, d'après les proportions équivalentes indiquées par la formule précédente.

2° On fait dissoudre à chaud 150 grammes de bichromate de potasse dans 1 litre d'eau, et l'on ajoute 250 grammes d'acide sulfurique. Dans ce mélange refroidi, on verse peu à peu 60 grammes d'alcool, en évitant l'échauffement du liquide.

L'alcool s'oxyde, se transforme en acide acétique et en aldéhyde en s'emparant de la moitié de l'oxygène de l'acide chromique qui passe à l'état de sesquioxyde de chrome. Le lendemain, on trouve au fond du ballon dans lequel on a fait cette préparation, de gros cristaux octaédriques d'alun violet.

Si le dégagement de chaleur résultant de l'oxydation de l'alcool a été trop considérable, ou si l'on a fait bouillir le liquide, la solution prend une teinte verte et la cristallisation ne s'effectue que plusieurs jours après, lorsque l'alun vert se transforme en alun violet. Un excès d'acide favorise cette cristallisation.

3° Une autre méthode, indiquée par Hertwig, consiste à additionner une solution de bichromate de potasse, d'acide sulfurique, à placer le vase contenant la solution dans un autre plus grand, rempli d'eau froide et à faire arriver dans le mélange un courant de gaz acide sulfureux. Ce dernier corps se transforme en acide sulfurique aux dépens de l'oxygène de l'acide chromique. Il se produit du sulfate de potasse et du sulfate de sesquioxyde de chrome qui fournissent rapidement, par leur union, un dépôt d'alun de chrome cristallisé.

$$KO_2CrO^3 + SO^3 + 3SO^2 + 24HO = KO, SO^3, Cr^2O^3, 3SO^3, 24HO.$$

On maintient un thermomètre dans le liquide et l'on règle le courant d'acide sulfureux, de façon que la température ne dépasse pas 40 degrés.

4° Lielegg a conseillé de décomposer le bichromate de potasse par l'acide sulfurique en présence de l'acide oxalique. La réduction se faisant à froid, on n'a pas à redouter la formation du sel vert [*Dingl. Polyt. Journ.*, t. CCVII, p. 321].

Propriétés. — L'alun violet de chrome et de potasse cristallise en beaux octaèdres de couleur pourpre foncée qui, vus par transmission, sont d'un rouge de rubis. Sa dissolution aqueuse est violacée; chauffée entre 60 et 80 degrés, elle devient verte.

Les densités des solutions d'alun de chrome, déterminées à la température de 17°,5 sont les suivantes :

Richesse en alun	Densité
2 pour 100	1,0077
10 —	1,0542
20 —	1,0746
30 —	1,1274
36 —	1,1637

[B. Franz, *Journ. prakt. Chem.* (2), t. V, p. 274].

Lorsque l'on maintient les cristaux d'alun violet à la température de 200 degrés jusqu'à ce qu'ils ne changent plus de poids, ils perdent 22 équivalents d'eau. Le sel vert restant, qui ne contient plus que 2 équivalents d'eau, est insoluble dans l'eau froide, mais se dissout lentement dans l'eau bouillante.

Entre 300 et 400 degrés, l'alun violet devient anhydre ; il est alors insoluble dans l'eau, et ne se dissout que faiblement dans les acides. Soumis à une légère calcination, il perd de l'acide sulfurique et devient d'un gris violacé.

La solution d'alun de chrome se réduit facilement en présence du zinc. Il se dégage de l'hydrogène, et il reste un mélange de sulfate de protoxyde de chrome, de sulfate de potasse et de sulfate de zinc.

$$Cr^2O^3, 3SO^3, KO, SO^3 + Zn = 2(CrO, SO^3) + ZnO, SO^3 + KO, SO^3$$

Le liquide prend bientôt une belle teinte bleue, et il se dépose ordinairement, sur les grenailles de zinc, des cristaux de sulfate double de potasse et d'oxyde de zinc. Cette réduction doit se faire à l'abri de l'oxygène de l'air, afin que le sulfate de protoxyde de chrome ne se peroxyde pas.

SULFATE DOUBLE DE SESQUIOXYDE DE CHROME ET DE SOUDE

$(Cr^2O^3, 3SO^3, NaO, SO^3, 24HO)$.

Ce composé se prépare comme le précédent en remplaçant le bichromate de potasse par du bichromate de soude.

On l'obtient assez difficilement cristallisé en évaporant sa solution dans le vide sec. C'est un sel efflorescent. Maintenu à la température de 100 degrés, il donne un sel vert ne contenant plus que 8 équivalents d'eau.

SULFATE DOUBLE DE SESQUIOXYDE DE CHROME ET D'AMMONIAQUE

$(Cr^2O^3, 3SO^3, AzH^4O, SO^3, 24HO)$

On prépare cet alun en mélangeant des solutions concentrées et froides de sulfate de sesquioxyde de chrome violet et de sulfate d'ammoniaque. On obtient ainsi une poudre d'un bleu de lavande qui, redissoute dans l'eau, peut fournir par évaporation lente de beaux cristaux octaédriques d'une densité de 1,736.

Ce sulfate double est moins soluble que celui de potasse. Sa solution aqueuse n'est pas précipitée par l'alcool. Le sel vert ne se forme dans la solution que si cette dernière a été portée à 75 degrés, et la liqueur refroidie reproduit, une dizaine de jours plus tard, la modification violette.

Les cristaux violets fondent à 100 degrés, perdent 18 équivalents d'eau et laissent un liquide sirupeux, vert clair, qui se solidifie par le refroidissement. A la température de 300 degrés, l'eau est complètement chassée et le sel reste anhydre.

Ces aluns de chrome, traités par les alcalis, fournissent des précipités de sulfates doubles qui n'ont pas été étudiés.

COMBINAISONS DU SULFATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME AVEC LES SESQUISULFATES MÉTALLIQUES

Sulfate de sesquioxyde de chrome et d'alumine ($Cr^2O^3, 3SO^3, Al^2O^3), 3SO^3$. — Ce sel se prépare en dissolvant, en proportions équivalentes, les deux sulfates dans la moindre quantité d'eau possible et en ajoutant un grand excès d'acide sulfurique concentré. Ce mélange chauffé perd son eau, et l'on obtient ainsi une solution homogène de sesquisulfates dans l'acide sulfurique monohydraté. Vers 200 degrés cette solution se trouble, et il se précipite une matière cristallisée renfermant les deux sulfates en proportions équivalentes. Avant le refroidissement complet de la masse, on filtre à la trompe sur du coton de verre, on lave à l'acide sulfurique concentré pur, puis à l'acide acétique cristallisable pour enlever l'acide sulfurique; enfin, on finit de laver à l'éther exempt d'alcool et l'on sèche à la température ordinaire. Le sel ainsi obtenu est un sable cristallin vert, insoluble dans l'eau [A. Etard. *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1399].

Sulfate de sesquioxyde de chrome et de fer ($Cr^2O^3, 3SO^3, Fe^2O^3, 3SO^3$). — Ce sel se prépare exactement comme le précédent. C'est une matière insoluble, cristallisée, verdâtre.

Sulfate de sesquioxyde de chrome et de manganèse ($Cr^2O^3, 3SO^3, Mn^2O^3, 3SO^3$). — Bien que le sulfate de sesquioxyde de manganèse soit difficile à obtenir, on peut préparer facilement le sel double en mettant dans une capsule un mélange, à équivalents convenables, de chlorures de chrome et de manganèse en présence d'un grand excès d'acide sulfurique. En chauffant, on obtient une solution homogène de sulfates chromique et manganeux. On peroxyde ce dernier en versant par petites portions dans la capsule un mélange à parties égales d'acide sulfurique et d'acide azotique maintenu à 120 degrés. Le contenu de la capsule doit être porté ensuite à une température voisine de 300 degrés.

On voit bientôt se précipiter un sable cristallisé, brillant, d'un brun chocolat, présentant la composition indiquée. Ce sel se décompose en présence de l'eau.

Le sulfate de protoxyde de manganèse, qui se peroxyde si aisément en présence du sesquisulfate de chrome et d'autres sesquisulfates, n'est aucunement modifié à l'état isolé, dans les conditions indiquées plus haut [A. Etard. *Loco citato*].

L'analogie des sels doubles précédents avec le sulfate chromique de la modification rouge, a conduit M. Etard à penser que ce dernier sel devait être représenté par une formule analogue soit ($Cr^2O^33SO^3, Cr^2O^33SO^3$) ou $[Cr^2O^3(SO^3)^3]^2$ qui en ferait un polymère du sulfate chromique violet soluble dans l'eau.

Les conditions de production du sulfate rouge de chrome sont les mêmes que celles où prennent naissance les sels de M. Etard. Ainsi en dissolvant du sulfate chromique violet, dans l'acide sulfurique et portant le tout à la température de 200 degrés, il se précipite du sulfate chromique rouge insoluble.

L'auteur admet que la formation de ces composés dépend de la fonction biba-

sique de l'acide sulfurique. Chaque molécule d'acide bibasique servant, selon lui, de trait d'union entre les deux métaux. Les mémoires originaux [*Comp. rend. et Bull. de la Soc. chim.*] renferment pour cette interprétation la formule atomique :

$$\overset{vi}{Cr^2} \begin{matrix} \diagup SO^4 \diagdown \\ \diagup SO^4 \diagdown \\ < \begin{matrix} SO^4 \\ SO^4 \end{matrix} > \\ \diagdown SO^4 \diagup \\ \diagdown SO^4 \diagup \end{matrix} Al^2$$

que l'on peut rendre en équivalents à condition d'écrire l'acide sulfurique $S^2O^8H^2 = S^2O^6, 2HO$, c'est-à-dire en le représentant avec la fonction bibasique qu'il possède. Le même schéma devient :

$$Cr^2 \left\{ \begin{matrix} S^2O^8 \\ S^2O^8 \\ S^2O^8 \end{matrix} \right\} Al^2$$

Combinaisons du sulfate de sesquioxyde de chrome et du sulfate de potasse ($Cr^2O^3, 3SO^3, KO, 3SO^3$).

Cette substance se prépare en projettant du sesquichlorure de chrome violet dans une capsule de platine contenant du bisulfate de potasse en fusion ; il se dégage de l'acide chlorhydrique et le nouveau sel reste dissous dans la masse. On laisse refroidir lentement, on concasse le produit solide, et l'on traite par l'eau froide qui abandonne à l'état de pureté le nouveau sel insoluble.

Ce sel, que M. Etard appelle kalisulfate de chrome, est d'un vert pâle ; préparé en petites quantités, il est formé d'aiguilles cotonneuses ; quand on fait la préparation sur quelques centaines de grammes, il se présente en longues aiguilles brillantes.

Le kalisulfate de chrome est le sel chromique du bisulfate de potasse $SO^3KO, SO^3HO = S^2O^8KH$ considéré comme acide ; on peut dès lors le rattacher aux sels précédents par la formule

$$Cr^2 \left\{ \begin{matrix} S^2O^8 \\ S^2O^8 \\ S^2O^8 \end{matrix} \right\} K$$

On sait qu'un certain nombre de sulfates de sesquioxyde, notamment ceux appartenant à la série des métaux rares (Lanthane, Didyme, Yttrium, etc.), forment des sulfates doubles de ce type.

SULFITE DE SESQUIOXYDE DE CHROME

L'acide sulfureux en disolution aqueuse dissout facilement l'hydrate de sesquioxyde de chrome. Si l'on porte le tout à l'ébullition, l'excès d'acide sulfureux se dégage et il se précipite une poudre verte de sulfite de chrome.

Berthier recommande l'emploi de l'acide sulfureux pour séparer le sesquioxyde

de chrome du protoxyde de fer ; ce dernier corps, d'après ses recherches, n'étant pas dissous par cet acide.

On pourrait aussi, d'après Berlin, obtenir un sulfite de chrome en précipitant une solution de sesquichlorure de chrome par un sulfite alcalin.

AZOTATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME

Ce composé se prépare en dissolvant l'hydrate de sesquioxyde de chrome dans l'acide azotique. Par évaporation, on obtient des croûtes de couleur foncée qui prennent lentement une couleur violacée et qui sont amorphes.

Porté à 100 degrés, ce composé fournit un sel vert. Le sel violet est soluble dans l'eau. Chauffé vers 300 degrés, il se décompose en laissant du bioxyde de chrome anhydre insoluble dans les acides étendus.

PHOSPHATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME

On peut préparer ce sel en versant du phosphate de soude dans une solution d'alun de chrome violet. Le précipité volumineux qui s'est produit se transforme en quelques jours en une masse cristalline de phosphate violet de sesquioxyde de chrome. Ce composé aurait pour formule $Cr^2O^3, PhO^5, 12HO$.

Rammelsberg aurait obtenu un autre hydrate à 12 équivalents d'eau en produisant le sel dans une solution acide.

Ce chimiste indique aussi qu'en ajoutant goutte à goutte l'alun de chrome dans un grand excès de phosphate de soude, on obtient un précipité vert floconneux, traversant les filtres et ayant pour formule

$$Cr^2O^3, PhO^5, 6HO$$

(Rammelsberg. *Annalen der Phys. und Pharm.*, t. LXVIII, p. 383).

M. Debray a démontré que le phosphate violet de chrome décompose à froid la solution d'azotate d'argent, ce qui fournit un procédé assez précis d'analyse.

La chaleur transforme le phosphate violet en phosphate vert. On peut aussi préparer ce dernier composé, en précipitant une solution d'un sel vert de chrome par un phosphate soluble.

Le composé préparé à chaud aurait, d'après Schwarzenberg, la formule $2Cr^2O^3, PhO^5, 7HO$.

M. Carnot a conseillé l'emploi du phosphate de chrome comme matière colorante verte. Pour obtenir ce composé, il réduit une solution de chromate alcalin par l'hyposulfite de soude en présence d'acide phosphorique.

Cette couleur, absolument inoffensive, pourrait aussi être fixée sur tissu, en produisant le phosphate de chrome au moyen de bains choisis (A. Carnot. *Sur le phosphate de chrome et son utilisation dans l'analyse chimique et dans l'industrie. Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1313).

IODATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME

Poudre d'un bleu pâle, insoluble, que l'on obtient par double décomposition.

BORATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME

Ce composé s'obtient en traitant une solution de sesquichlorure ou d'un sel de sesquioxyde de chrome par du borate de soude. Poudre bleue, amorphe, peu soluble dans l'eau, mais soluble dans les borates alcalins.

CARBONATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME

Le précipité gris verdâtre qui se forme quand on verse du carbonate de soude dans une solution d'un sel de sesquioxyde de chrome neutre est un mélange d'oxyde de chrome hydraté et de carbonate alcalin. On ne connaît pas encore de combinaison bien définie d'acide carbonique et de sesquioxyde de chrome.

OXALATES DE SESQUIOXYDE DE CHROME

L'aspect sous lequel se présente l'oxalate de chrome varie avec la méthode qu'on a employée pour le préparer. On obtient de l'oxalate de chrome sous la forme d'une poudre colorée en vert pâle, quand on précipite le chlorure de chrome par l'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate de chrome que l'on produit en faisant dissoudre, à chaud, de l'oxyde de chrome hydraté dans de l'acide oxalique présente l'aspect d'une masse colorée en vert.

Enfin, l'oxalate de chrome que l'on prépare en faisant dissoudre, à froid, de l'oxyde de chrome hydraté dans de l'acide oxalique se présente sous la forme d'une masse colorée en noir violacé. L'oxalate vert et l'oxalate rouge de chrome se combinent avec les oxalates alcalins et forment deux séries de sels doubles, bleus et rouges. Ces oxalates doubles ont pour formule générale

$$(Cr^2O^3, 3C^2O^3), (MO, C^2O^3)^3, \text{ sels bleus;}$$

$$(Cr^2O^3, 3C^2O^3), (MO, C^2O^3), \text{ sels rouges.}$$

OXALATE BLEU DE CHROME ET DE POTASSE $[(Cr^2O^3, 3C^2O^3), (KO, C^2O^3)^3, 6HO]$

Ce sel cristallise sous la forme de prismes. Ces cristaux paraissent noirs par réflexion et bleus par transmission, ils perdent 11 pour 100 d'eau à 100 degrés.

L'oxalate de chrome et de potasse est soluble dans l'eau et forme une dissolution qui paraît verte par réflexion et rouge par transmission.

Si l'on fait bouillir pendant quelque temps cette solution dans une capsule, elle laisse déposer une masse amorphe de couleur verte. Lorsqu'on fait dissoudre cette masse dans l'eau, on obtient une liqueur qui, soumise à l'évaporation libre, laisse déposer des cristaux d'oxalate bleu de chrome et de potasse.

On prépare l'oxalate de chrome et de potasse par deux méthodes différentes : La première méthode consiste à saturer par l'oxyde de chrome hydraté une dissolution de bioxalate de potasse [Malaguti].

La seconde méthode consiste à faire dissoudre à chaud, dans 1 partie d'eau : 1 partie de bichromate de potasse, 2 parties d'acide oxalique [Grégory].

OXALATE ROUGE DE CHROME ET DE POTASSE $[(Cr^2O^3, 3C^2O^3), (KO, C^2O^3), 4HO]$

Ce sel cristallise en tables rhomboïdales de couleur rouge : il est soluble dans 10 parties d'eau froide et forme une dissolution rouge. Cette solution se colore en vert, quand on la fait bouillir, et laisse déposer une matière verte amorphe.

On prépare l'oxalate rouge de chrome et de potasse en saturant par l'oxyde de chrome hydraté une dissolution de quadroxalate de potasse [Croft].

OXALATE BLEU DE CHROME ET DE SOUDE $(Cr^2O^3, 3C^2O^3), (NaO, C^2O^3)^3, 9HO$.

Ce sel cristallise en tables hexagonales ou en prismes rhomboïdaux.

Il paraît noir par réflexion et bleu par transmission.

On le prépare en saturant par l'oxyde de chrome hydraté une dissolution bouillante de bioxalate de soude.

OXALATE BLEU DE CHROME ET D'AMMONIAQUE $[(Cr^2O^3, 3C^2O^3), (AzH^3, HO, C^2O^3)^3, 6HO]$

Cet oxalate est isomorphe avec l'oxalate bleu de chrome et de potasse. Il cristallise en paillettes de couleur bleue, qui sont solubles dans 1 partie d'eau froide et dans une moindre quantité d'eau bouillante.

On obtient l'oxalate bleu de chrome et d'ammoniaque en saturant, par l'oxyde de chrome hydraté, une dissolution bouillante de bioxalate d'ammoniaque.

OXALATE ROUGE DE CHROME ET D'AMMONIAQUE $[(Cr^2O^3, 3C^2O^3), (AzH^3, HO, C^2O^3) 8HO]$

Ce sel se prépare en saturant par l'oxyde de chrome hydraté une dissolution bouillante de quadroxalate d'ammoniaque.

OXALATE BLEU DE CHROME ET DE BARYTE [$(Cr^2O^3, 3C^2O^3), (BaO, C^2O^3)^3$, 12HO et 18HO]

Cet oxalate cristallise en petites aiguilles d'un v olet foncé. Il est à peine soluble dans l'eau froide, et soluble dans 30 parties d'eau bouillante.

On le prépare en versant un sel de baryte dans une dissolution bleue de chrome et d'ammoniaque.

OXALATE BLEU DE CHROME ET DE CHAUX [$(Cr^2O^3, 3C^2O^3), (CaO, C^2O^3)^3$ 18HO et 36HO]

Ce sel cristallise en aiguilles d'un violet foncé ; il est presque insoluble dans l'eau [M. Rees-Reece].

OXALATE BLEU DE CHROME ET DE PLOMB [$(Cr^2O^3, 3C^2O^3), (PbO, C^2O^3)^3$, 15HO]

Cet oxalate est d'un bleu grisâtre et pulvérulent. On le produit en mélangeant une dissolution d'acétate de plomb avec une dissolution d'oxalate bleu de chrome et de potasse.

OXALATE BLEU DE CHROME ET D'ARGENT [$(Cr^2O^3, 3C^2O^3), (AgO, C^2O^3)^3$, 19HO]

L'oxalate de chrome et d'argent cristallise en aiguilles brillantes d'un bleu foncé. Ces aiguilles se dissolvent dans 65 parties d'eau froide et dans 9 parties d'eau bouillante. On les obtient en abandonnant à lui-même un mélange d'azotate d'argent et d'oxalate de chrome et de potasse.

TARTRATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME

Ce sel est violet; pour l'obtenir, on fait dissoudre de l'oxyde de chrome hydraté dans de l'acide tartrique, et l'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée.

Un bitartrate de chrome, $Cr^2O^3, HO, C^8H^4O^{10}$, paraît se produire, quand on décompose par l'hydrogène sulfuré le précipité vert bleuâtre que l'on obtient, en versant de l'acétate de plomb dans une dissolution de tartrate de chrome et de potasse.

TARTRATES DE SESQUIOXYDE DE CHROME ET DE POTASSE

Le tartrate de chrome se combine en plusieurs proportions à la potase.

On connaît un tartrate de chrome et de potasse, $Cr^2O^3, KO, C^8H^4O^{10}, 7HO$, qui offre l'aspect d'une masse vitreuse colorée en vert ; ce sel est très soluble dans l'eau,

l'alcool le précipite de sa dissolution aqueuse. Lorsqu'on le calcine à l'air, il ne répand pas comme les autres tartrates, une odeur de sucre brulé. Pour l'obtenir, on ajoute peu à peu de l'acide tartrique en poudre à une dissolution chaude de bichromate de potasse, en ayant soin de s'arrêter aussitôt qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique. On soumet ensuite la liqueur à l'évaporation.

Un tartrate de chrome et de potasse, ayant l'aspect de grains cristallins colorés en vert foncé, se produit quand on verse une dissolution du sel précédent dans une dissolution de tartrate neutre de potasse. Ce nouveau tartrate de chrome et de potasse renferme 3 équivalents d'oxyde de chrome pour 1 équivalent de potasse.

RACÉMATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME

Ce sel est cristallin, de couleur violette et soluble dans l'eau.

On l'obtient en traitant l'oxyde de chrome hydraté par solution bouillante d'acide racémique.

Lorsqu'on verse de l'alcool dans une dissolution de racémate de chrome, il se précipite un sous-sel violet. Ce composé noircit en se desséchant; il est insoluble dans l'eau pure, mais il se dissout facilement dans une eau additionnée d'acide racémique.

Le racémate de chrome forme avec la potasse un sel double amorphe, d'un violet très foncé.

LACTATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME

L'acide lactique forme avec le sesquioxyde de chrome un composé incristallisable que l'on obtient par double décomposition.

ACÉTATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME

L'acide acétique dissout le sesquioxyde de chrome hydraté et laisse par évaporation un sel cristallin ressemblant au vert de gris. A la température ordinaire, le sel est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. La solution aqueuse est verte à la lumière réfléchie et rouge regardée par transparence; elle est précipitée par l'ammoniaque et le précipité est soluble dans un excès de réactif [Hugo Schiff. *Sur les combinaisons polyacides de la chimie inorganique. Ann. de ph. et de ch.* (3), t. LXVI, p. 129].

ACÉTONITRATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME

M. Schutzenberger a étudié les acétonitrates de chrome analogues aux composés ferriques à deux acides découverts par M. Scheurer-Kestner.

En mélangeant 4 à 5 équivalents d'acétate neutre de chrome avec 1 équivalent

de nitrate neutre et en concentrant à l'ébullition, M. Schutzenberger a obtenu un sel cristallisé en feuillets verts ou en grains. Ce sel séché à 110 degrés a pour formule

$$Cr^2O^3, 4C^4H^3O^4, AzO^5 + 2HO.$$

Il est soluble dans l'acide acétique cristallisable chaud, et donne, par refroidissement de beaux feuillets verts, fournissant, après dessication dans le vide ou à 100 degrés, des nombres qui conduisent à la formule

$$Cr^2O^3, 5C^4H^3O^4, AzO^5 + 8HO.$$

On observe, dans la décomposition sèche des acétonitrates étudiés par M. Schutzenberger, des phénomènes assez remarquables, dont la marche et le résultat final sont les mêmes pour tous.

Vers 200 degrés, le composé précédent dégage de l'eau et de l'acide acétique; au-dessus de 200 degrés, on voit apparaître des vapeurs nitreuses, et en même temps la masse pulvérulente prend une teinte jaune brun très prononcée. A ce moment, elle est encore soluble dans l'eau en brun sale et les réactifs décèlent la présence de l'acide chromique. Enfin, vers 350 degrés (dans la vapeur de mercure bouillant), il s'établit brusquement une réaction assez vive, accompagnée d'un dégagement gazeux qui soulève la poudre légère sous forme de petites éminences coniques. En très peu d'instants, ce phénomène est terminé; il reste alors une poudre très ténue et légère, d'un vert clair, mais franc de teinte, pyrophorique à chaud. Les termes de passage trop difficiles à obtenir purs n'ont pas été analysés; quant au produit ultime formé à 350 degrés, il ne contient plus d'azote. Préparé avec un acétonitrate purifié par plusieurs cristallisations et chauffé dans la vapeur mercurielle, dans une atmosphère renouvelée d'acide carbonique, il a donné des résultats analytiques conduisant à la formule

$$Cr^2O^3, 3C^4H^3O^4 + HO.$$

En présence de l'eau, cette poudre s'hydrate immédiatement avec élévation de température et se convertit en une pâte homogène, d'un vert foncé.

Cette pâte, étendue en couches minces sur du papier blanc ou sur une plaque de porcelaine, se dessèche sous forme d'un enduit vert foncé, doué d'une certaine transparence.

Il est possible que cette pâte verte puisse recevoir quelque application comme couleur, si l'on parvient à vaincre les difficultés de sa préparation en grand.

A mesure que l'on augmente la quantité d'eau, la pâte se gonfle de plus en plus et finit par offrir l'apparence d'une véritable solution verte. Cette solution est colloïdale, car l'addition d'un sel alcalin neutre en précipite l'acétate.

La poudre anhydre, chauffée vers 400 degrés, perd encore de l'acide acétique, tout en conservant la propriété de s'hydrater par l'eau.

Dans la vapeur de soufre bouillant, la décomposition est complète et il reste de

l'oxyde anhydre mélangé de charbon [Schutzenberger. *Sur un nouvel acétate de chrome. Comptes rendus*, t. LXVI, p. 814].

SUCCINATE DE SESQUIOXYDE DE CHROME

On peut préparer ce composé en traitant une solution de sesquichlorure de chrome par un succinate alcalin. Il se dépose une poudre bleuâtre insoluble dans l'alcool.

CHROMATES

GÉNÉRALITÉS

L'acide chromique, dont on connaît un hydrate cristallisé CrO^3, HO [H. Moissan], peut, comme l'acide sulfurique SO^3, HO, fournir par sa combinaison avec les bases deux séries de sels.

On appelle chromates neutres ceux dans lesquels la quantité d'oxygène de l'acide est à celle de la base dans le rapport de 3 à 1. Leur formule générale est RO, CrO^3. Il existe aussi des chromates dans lesquels le rapport de l'oxygène de l'acide à celui de la base est de 6 à 1. Ces composés sont les bichromates ayant pour formule générale RO, $2CrO^3$.

Nous rappelons ici que Mitscherlich a obtenu un trichromate de potasse KO, $3CrO^3$. Il existe enfin des sels basiques renfermant 2, 3 et 4 équivalents d'oxyde pour un d'acide.

Les chromates neutres, sauf les chromates alcalins et les chromates basiques, sont généralement insolubles dans l'eau. Au contraire les bichromates sont solubles. Les chromates peuvent fournir avec d'autres sels des combinaisons cristallines parfois assez compliquées.

Traités par l'acide chlorhydrique à la température de l'ébullition, tous les chromates dégagent du chlore.

$$2CrO^3 + 6HCl = Cr^2Cl^3 + 6HO + 3Cl.$$

Les réducteurs tels que l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, les alcools, un grand nombre de substances organiques, ramènent l'acide chromique des chromates à l'état de sesquioxyde de chrome. Si cette réduction se produit dans un milieu acide, il se forme un sel de peroxyde de chrome.

La chaleur décompose la plupart des chromates avec production de sesquioxyde de chrome. Les chromates neutres alcalins ne sont pas décomposés dans ces conditions. Les bichromates donnent un mélange d'oxyde et de chromate neutre.

Au chalumeau, les chromates colorent les flux en vert, au feu de réduction et au feu d'oxydation. Mélangés avec du chlorure de sodium et de l'acide sulfurique de

Nordhausen, ils fournissent des fumées rouges d'acide chlorochromique Chauffés avec l'alcol et l'acide chlorhydrique, les chromates donnent du sesquichlorure qui colore la solution en vert.

CHROMATE DE POTASSE (KO, CrO^3)

Préparation. — On obtient ce composé en calcinant, pendant plusieurs heures, un mélange de 2 parties de fer chromé et de 1 partie d'azotate de potasse. On reprend la masse par l'eau, on filtre et l'on sature la solution d'acide sulfurique pour précipiter la silice et l'alumine. Le liquide, ainsi obtenu, fournit, par évaporation, des cristaux de bichromate de potasse qui sont purifiés, puis transformés en chromate neutre par une addition de carbonate de potasse.

Propriétés. — Les cristaux de chromate de potasse sont des prismes droits rhomboïdaux inaltérables à l'air, de couleur jaune, isomorphes avec le sulfate de potasse.

Ils ont une saveur désagréable, amère et persistante. Ils sont vénéneux, même à faible dose.

M. Alluard a déterminé la solubilité de ce composé aux températures suivantes :

100 parties d'eau à	0°	dissolvent	59,80	de sel
—	—	20	—	62,94	—
—	—	50	—	69,	—
—	—	100	—	79,10	—

Le chromate de potasse a une telle puissance de coloration qu'il donne une teinte jaune très sensible à quarante mille fois son poids d'eau. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther.

La solution de chromate de potasse absorbe à froid l'acide carbonique et devient légèrement rouge. Il se forme une petite quantité de bichromate de potasse.

Le chromate de potasse est indécomposable par la chaleur. A haute température, il fond et sa couleur devient rouge ; par le refroidissement, il reprend sa teinte ordinaire.

Les cristaux de chromate neutre sont toujours anhydres et leur solution présente une réaction alcaline.

En présence de l'acide chromique et des acides énergiques, ce sel se transforme en bichromate. Le chromate neutre est même partiellement converti en bichromate par l'acide carbonique, ainsi que nous l'avons vu plus haut.

Le chlore décompose le chromate de potasse à la température du rouge en produisant du chlorure de potassium et du sesquioxyde de chrome. Quand on fait passer un courant de chlore sur un mélange de chromate de potasse et de charbon, chauffé dans un tube de porcelaine, on obtient du sesquichlorure de chrome et un chlorure double de chrome et de potassium en petits cristaux roses [Fremy].

COMBINAISON DU CHROMATE DE POTASSE AVEC LE SULFATE DE MAGNÉSIE

En faisant cristalliser une solution renfermant 2 équivalents de sulfate de magnésie et 1 de chromate de potasse, on obtient de gros prismes clinorhombiques, jaunes, très réguliers, modifiés selon *h'* et *g'* et souvent aussi sur *a*, *e*, *o*.

L'analyse de ces cristaux a conduit M. Etard qui les a découverts à leur assigner la formule

$$2(SO^3MgO, 2HO), CrO^3KO, 5HO.$$

Ce sel diffère donc de ceux de la série magnésienne par 1 équivalent de sulfate de magnésie et 1 équivalent d'eau en plus [Etard. *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 442].

BICHROMATE DE POTASSE (KO, 2CrO³)

Préparation. — Le bichromate de potasse se prépare en ajoutant de l'acide sulfurique ou de l'acide azotique à la solution de chromate neutre. On soumet ensuite le mélange à l'évaporation et il se dépose, par refroidissement, des cristaux volumineux d'un jaune orangé foncé qui ne renferment pas d'eau de cristallisation.

Propriétés. — Les cristaux de bichromate de potasse se présentent sous la forme de prismes et en tables rectangulaires d'une belle couleur orangée. Leur densité est de 1,98. Ils ont une saveur amère et métallique. L'eau à 19 degrés en dissout un dixième de son poids; la solubilité augmente avec la température. Ce sel est complètement insoluble dans l'alcool.

Le bichromate de potasse supporte une chaleur intense sans se décomposer, mais s'il atteint le rouge blanc, il dégage de l'oxygène et laisse un mélange de chromate neutre et de sesquioxyde de chrome.

$$2(KO2CrO^3) = 2(KOCrO^3) + Cr^2O^3 + O^3$$

Quand on le chauffe avec du charbon en poudre, la moitié de l'acide se décompose avec une faible détonation. Un semblable mélange, porté à haute température, laisse un résidu de carbonate de potasse et de sesquioxyde de chrome. Dans les mêmes conditions le soufre donne naissance à un mélange de sulfate de potasse, de sulfure de potassium et de sesquioxyde de chrome.

Chauffé avec l'acide sulfurique, le bichromate de potasse fournit de l'oxygène et du sulfate de sesquioxyde de chrome.

$$KO, 2CrO^3 + 4(SO^3, HO) = KO, SO^3 + Cr^2O^3, 3SO^3 + O^3 + 4HO.$$

Si l'on porte à l'ébullition une solution de bichromate de potasse mélangée d'acide

chlorhydrique, on obtient un composé découvert par M. Peligot et ayant pour formule

$$KCl, 2CrO^3, HO$$

que nous décrirons à la suite des chromates de potasse.

En présence d'un excès d'acide chlorhydrique à la température de l'ébullition, les chromates sont entièrement transformés en sesquichlorure de chrome hydraté.

$$2(KO, CrO^3) + 8HCl = 2KCl + Cr^2Cl^3 + 3Cl + 4H^2O^2.$$

La solution de bichromate de potasse absorbe le bioxyde d'azote, et laisse déposer un précipité brun de chromate de sesquioxyde de chrome [Schweitzer].

Les réducteurs agissent énergiquement sur le bichromate de potasse. En présence de l'acide sulfureux, la solution de bichromate fournit du sulfate de sesquioxyde de chrome qui s'unit au sulfate de potasse pour former de l'alun.

EMPLOI DU BICHROMATE DE POTASSE EN TEINTURE

Pendant le cours de l'année 1882, il a été importé en France et presque en totalité d'Angleterre près de 1 400 000 kilogrammes de bichromate de potasse représentant une valeur d'environ 1 800 000 francs. On peut estimer que 80 pour 100 de cette matière ont servi aux usages de la teinture, partie pour la teinture en jaune, partie pour les indiennerie pour enlever ou ronger les couleurs, mais surtout pour la teinture en noir de la laine.

Cette application, assez ancienne, a pris depuis quelques années une grande extension qui semble augmenter chaque jour.

La composition des bains varie suivant la nature de la laine et le plus ou moins d'oxyde que l'on veut déposer à sa surface. Pour une laine de force moyenne dite cachemire, on emploie généralement par kilogramme de laine :

Acide sulfurique à 60 degrés	25 gr.
Bichromate de potasse.	18 gr.

Quelques teinturiers ajoutent une petite quantité de sulfate de cuivre.

Le tout est dissout dans une quantité d'eau suffisante. La laine, plongée dans ce bain, est soumise à un bouillon d'environ deux heures. En présence de la laine, l'acide chromique se réduit ; il se forme de l'oxyde de chrome qui fournit, avec l'acide sulfurique libre, du sulfate de sesquioxyde de chrome. Ce sulfate est décomposé à son tour par la laine, il reste un sulfate alcalin tandis que l'oxyde de chrome se porte sur la fibre et la mordance.

La laine est alors rincée et maintenue pendant une heure dans un bain de campêche viré légèrement par un acide et porté à l'ébullition. Ce procédé permet d'obtenir des noirs bleus fixes d'un assez bel aspect. Malheureusement la réduction de l'acide chromique altère sensiblement la laine, et les proportions du bain de mordançage doivent être établies avec soin, pour éviter des accidents de fabrication.

Quelques essais ont été entrepris en 1883 avec du bichromate de soude importé

d'Allemagne, mais soit que ce produit ait été d'une fabrication moins soignée que le chromate anglais, soit qu'il ait été mal employé, les expériences tentées dans diverses teintureries des environs de Paris n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

Par contre, il a été essayé récemment dans les mêmes usines, un nouveau produit, formé d'un sel de chrome, vendu sous le nom impropre de chromate vert. Ce composé a fourni d'assez bons résultats. Cette matière contient le chrome dans un état de réduction qui lui permet de se fixer sur la laine sans l'altérer, tout en donnant les mêmes résultats sous le rapport de la coloration. Il est à espérer qu'il sera possible d'appliquer cette matière à la teinture de la soie, ce qui ne pouvait pas être réalisé par l'emploi du bichromate.

Ce mordançage au sesquioxyde de chrome permet d'obtenir non seulement des noirs au campêche, mais des bruns au cachou, des jaunes, des orangés, des bleus et des verts, enfin toutes ces nuances désignées sous le nom de couleurs petit teint.

Préparation industrielle du bichromate de potasse.

Nous empruntons ce qui suit à un important article de M. Aimé Girard paru dans le *Dictionnaire de chimie industrielle*. Nous avons cru devoir donner en entier cette fabrication si clairement exposée par le savant professeur du Conservatoire des arts et métiers.

1° PULVÉRISATION DU MINERAI ET MÉLANGE DES MATIÈRES

« Le fer chromé, ainsi que nous l'avons déjà dit, est d'une extrême compacité ; il faut donc, avant toutes choses, l'amener à un état de ténuité parfaite. Sans cette précaution, en effet, l'oxygène, ne pouvant pénétrer jusqu'au centre des morceaux de minerai, laisserait ceux-ci à leur état primitif, sans les modifier. D'un autre côté, ce minerai est aussi dur que compact et, dès lors, on doit apporter beaucoup de soin à la pulvérisation.

« Cette opération s'exécute d'abord dans des bocards en fonte, puis sous une meule verticale ; lorsque, par ce moyen, le minerai se trouve amené à l'état de poudre grossière, il est introduit sous des meules horizontales qui le réduisent en poudre aussi ténue que possible. Cette poudre passe ensuite dans une trémie munie d'une toile métallique très fine ; on sépare ainsi le minerai fin de celui qui doit subir encore l'action des meules ; celui-ci est rejeté, par la trémie elle-même, dans un récipient d'où on le prend pour le passer de nouveau sous les meules avec du minerai neuf.

« Ainsi réduit en poudre impalpable, le fer chromé est mélangé avec la chaux qui doit faciliter son oxydation, et la potasse qui doit plus tard saturer l'acide chromique au fur et à mesure de sa formation.

« Le mélange de ces matières se fait dans les proportions suivantes :

Carbonate de potasse.	100 kilogr.
Chaux vive.	300 —
Minerai en poudre.	200 —

« Pour mélanger ces substances, on commence par étendre la chaux bien cuite sur le sol d'un hangar couvert, puis on l'éteint soigneusement, en employant pour cela soit des liqueurs faibles de chromate de potasse, soit de l'eau; après cette opération, la chaux doit se trouver en poussière fine. On l'arrose avec la solution de carbonate de potasse que l'on a préparée à l'avance, puis on étend, aussi également que possible, le minerai en poudre à la surface du mélange; celui-ci est remué alors à l'aide de pelles et de râbles, jusqu'à ce qu'il présente un aspect bien homogène; en cet état, il est prêt à être calciné.

2° CALCINATION ET OXYDATION

« Cette opération s'exécute dans un four à reverbère, dont la voûte ne doit pas être très élevée. La sole de ce four est formée de briques réfractaires posées sur champ; un autel sépare la cuvette du foyer, et deux portes en tôle, ménagées à la partie antérieure, servent à l'enfournement et au défournement de la matière. Près du four, sont disposées en cascade des chaudières évaporatoires qu'échauffe la chaleur perdue émanant d'un carneau qui se termine à la cheminée d'appel.

« Le mélange pulvérulent, apporté près des portes du four, est lancé vivement dans l'intérieur et étendu aussi également que possible sur une épaisseur de 3 ou 4 centimètres au moyen de ringards. La flamme du foyer, entretenue par un vif courant d'air, maintenue aussi oxydante que possible, vient lécher la surface du mélange, et porte bientôt sa masse ainsi que les parois du four à la température du rouge blanc. Sous l'influence de cette chaleur élevée, au contact de la chaux, l'oxyde de chrome se transforme en acide chromique, et celui-ci, saturant immédiatement la potasse du carbonate, donne naissance à du chromate de potasse qui, entrant en fusion, communique au mélange un aspect de plus en plus pâteux. Si l'opération est bien conduite, trois heures, quatre au plus, doivent suffire pour la terminer. Il est, du reste, facile de reconnaître que ce point est atteint : à ce moment en effet, la matière prend un aspect franchement pâteux, et si l'on en retire du four un petit échantillon, on voit celui-ci acquérir par le refroidissement une belle couleur vert foncé. Ce résultat une fois obtenu, on détourne au moyen de râbles en fer la matière, dont il ne reste plus qu'à extraire par dissolution le chromate neutre de potasse formé.

3° LESSIVAGE ET CRISTALLISATION

« Lorsque la matière retirée du four est convenablement refroidie, on la broie d'une façon grossière, puis on la porte dans des cuves en bois ou en fer, garnies d'un double fond percé d'une multitude de trous; sur ce double fond, on a préalablement eu soin d'étendre une grosse toile destinée à servir de filtre. Ces cuves, dont les dimensions varient nécessairement avec l'importance du travail, sont remplies de matière concassée jusqu'aux trois quarts de leur hauteur, puis on y fait arriver de l'eau qui, en traversant la masse, dissout rapidement le chromate de potasse neutre dont la solubilité est considérable. Un robinet, placé à la partie inférieure des cuves, permet de recueillir la solution ainsi obtenue. Après un contact suffisant, les premières eaux retirées des cuves marquent 30 à 32 degrés; elles sont recueillies pour être soumises à l'évaporation et à la cristallisation,

tandis que l'on introduit dans les cuves de nouvelles quantités d'eau qui fournissent des liquides plus faibles. Ce traitement est répété quatre ou cinq fois, et les dernières eaux, dont la concentration serait trop dispendieuse, sont employées ainsi que nous l'avons vu, pour l'extinction de la chaux introduite dans le mélange.

« La concentration de ces liqueurs, chargées en chromate neutre de potasse, s'opère habituellement dans des chaudières profondes chauffées à feu nu, ou dans des chaudières plates chauffées par la chaleur perdue du four à chromate.

« Le plus souvent la concentration est poussée jusqu'à ce que la solution marque 52 degrés; lorsque ce point est atteint, cette solution est conduite dans une chaudière intérieurement garnie de plomb, que traverse un serpentin de vapeur; là, on achève la concentration, et l'on atteint rapidement 56 degrés. A ce moment, on laisse écouler la solution dans des bacs en bois doublés de plomb, où le chromate neutre de potasse se dépose sous la forme de beaux cristaux d'un jaune citron.

4° TRANSFORMATION DU CHROMATE EN BICHROMATE DE POTASSE

« Ce n'est pas, en général, à l'état de chromate neutre de potasse que le produit des opérations précédentes est livré au commerce; le bichromate de potasse est préféré, et cette préférence est facile à comprendre, puisque ce sel renferme deux fois plus d'acide chromique que le chromate neutre et que sa cristallisation facile rend plus certaine la purification du produit. Le sel neutre ne sert donc, le plus habituellement, que d'intermédiaire pour la fabrication du bichromate.

« Lorsqu'on veut opérer la transformation du sel neutre en sel acide, au lieu d'abandonner à la cristallisation les eaux marquant 56 degrés, dont nous parlions tout à l'heure, on leur ajoute par petites quantités, et avec beaucoup de précautions, 6 pour 100 en poids d'acide sulfurique à 66 degrés. Chaque addition d'acide échauffe les liqueurs et avant d'en faire une nouvelle, il faut avoir soin d'attendre que le mélange de la quantité précédente avec le liquide soit complet. Au fur et à mesure que les quantités d'acide ajouté augmentent, le liquide fonce en couleur; de jaune, il devient rouge par suite de la saturation de la moitié de la potasse, et de la transformation du chromate neutre en chromate acide. Lorsque l'addition de l'acide est complète, les liqueurs sont conduites dans des bacs communiquant avec la chaudière en plomb où se sont accomplies les opérations précédentes; ces bacs sont disposés dans une chambre spécialement destinée à la cristallisation. Aussitôt que l'un des cristallisoirs est rempli, on le recouvre immédiatement d'un couvercle, et l'on garnit le tout de grosses toiles, de manière à opérer le refroidissement de la manière la plus lente possible. Quatre ou cinq jours, tout au plus, sont nécessaires pour que les parois se recouvrent de beaux cristaux rouges et limpides de bichromate de potasse. La cristallisation étant terminée, on enlève les eaux mères au moyen d'une bonde de fond, on les détache des parois, on les laisse sécher à l'air, puis on les embarille pour les livrer au commerce. »

Nous devons ajouter que récemment Schwarz a conseillé de chauffer au four à reverbère un mélange de fer chromé, de chaux et de sulfate de potasse. Le lessivage de la masse amène une double décomposition entre le chromate de chaux formé et le sulfate de potasse. On lessive et l'on traite ensuite par l'acide sulfurique [*Dingl. polyt. Journ.*, t. CXVIII, p. 157].

COMBINAISON DE BICHROMATE ET DE SULFATE DE POTASSE

Suivant Reinsch, lorsque l'on mélange une solution concentrée de bichromate de potasse avec moins d'acide sulfurique qu'il n'en faut pour saturer la potasse qui s'y trouve contenue, il se précipite un mélange d'acide chromique et d'une combinaison de formule

$$KOSO^3, KO, 2CrO^3.$$

On enlève l'acide chromique par une petite quantité d'eau froide et le sel est purifié par cristallisation. On obtient ainsi des cristaux aciculaires, réunis en étoiles d'une couleur rouge, plus claire que celle du bichromate de potasse, et très solubles dans l'eau.

TRICHROMATE DE POTASSE

Mistcherlich a obtenu ce sel en traitant le bichromate de potasse par un exces d'acide azotique. Il se dépose en cristaux anhydres d'un rouge foncé.

Ces cristaux ont la forme de prismes obliques rectangulaires brillants ; ils deviennent noirs lorsqu'ils sont exposés à l'air ; ils décrépitent légèrement par la chaleur et fondent à une température de 150 degrés. Ce sel est hygroscopique, soluble dans l'eau et l'alcool.

COMBINAISONS DU BICHROMATE DE POTASSE AVEC LES CHLORURES, IODURES ET FLUORURES ALCALINS

Nous avons vu plus haut qu'en ajoutant de l'acide chlorhydrique à une solution de bichromate de potasse, M. Peligot avait obtenu un composé dont la formule brute en équivalents est :

$$Cr^2O^6KCl + HO.$$

Nous pouvons, dans la théorie des équivalents, considérer cette substance comme étant formée d'acide chlorochromique uni à du chromate de potasse. Sa formule devient alors :

$$KO, CrO^3, CrO^2Cl + HO.$$

En présence de l'acide sulfurique, ce composé nous fournira un mélange d'acide chromique, de chromate et de ulfate de potasse, et l'oxychlorure CrO^2Cl deviendra libre.

Nous pouvons aussi envisager le sel obtenu par M. Peligot comme un bichromate de chlorure de potassium,

$$KCl, 2CrO^3 + HO,$$

et dans ce cas, nous dirons qu'en présence de l'acide sulfurique, il se forme de l'acide chlorhydrique qui, réagissant sur l'acide chromique, fournit le composé CrO^2Cl. Nous avons en effet démontré à propos de cet oxychlorure que l'acide chromique sec, en présence de l'acide chlorhydrique, donne à la température ordinaire de l'acide chlorochromique.

Nous pensons que dans la théorie des équivalents cette seconde interprétation est la plus simple. Si nous remplaçons le chlore par de l'iode, par du fluor, nous obtiendrons les composés

$$KI, 2CrO^3,$$
$$KFl, 2CrO^3,$$

que nous décrirons successivement. Nous pouvons substituer un autre métal alcalin au potassium et préparer le bichromate de chlorure de sodium.

$$NaCl, 2CrO^3.$$

Si nous employons la théorie atomique, l'acide chlorochromique prend le nom de dichlorhydrine chromique ; sa formule devient :

$$CrO^2 < {Cl \atop Cl}$$

et le bichromate de chlorure de potassium que nous étudions devient le sel de la monochlorhydrine chromique. Nous le représentons par le symbole :

$$CrO^2 < {OK \atop Cl}$$

Le composé iodé correspondant sera :

$$CrO^2 < {OK \atop I}$$

et le chlorochromate de sodium aura pour formule

$$CrO^2 < {ONa \atop Cl}$$

BICHROMATE DE CHLORURE DE POTASSIUM ($KCl, 2CrO^3, HO$)

Préparation. — On ajoute à une solution saturée de bichromate de potasse à la température de 80 degrés une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour que

le liquide prenne une teinte foncée. Le tout est chauffé jusqu'à ce qu'il se produise un léger dégagement de chlore. On arrête aussitôt le feu et l'on abandonne au repos. Après complet refroidissement, l'intérieur du vase est tapissé de beaux cristaux que l'on essore entre des doubles de papier à filtrer et qu'on met à sécher sous une cloche renfermant de la potasse.

On doit éviter avec soin de porter la solution de bichromate de potasse et d'acide chlorhydrique à l'ébullition parce que le sel composé qui se forme tout d'abord,

$$KO, 2CrO^3 + HCl = KCl, 2CrO^3, HO,$$

ne tarderait pas à se détruire en fournissant du sesquichlorure de chrome, du chlorure de potassium et du chlore.

$$KCl2CrO^3 + 6HCl = KCl + Cr^2Cl^3 + 3Cl + 6HO.$$

On peut encore préparer le bichromate de chlorure de potassium par l'action directe de l'acide chromique sur le chlorure de potassium.

Propriétés. — Le bichromate de chlorure de potassium, dont on doit la découverte à M. Peligot, est un beau sel rouge cristallisant dans le système du prisme droit à base rectangle. Il fournit des cristaux volumineux, d'une grande régularité et inaltérables à l'air.

En présence de l'eau, il se décompose en acide chlorhydrique et bichromate de potasse.

Ce composé est soluble dans l'acide chlorhydrique étendu.

En présence de l'acide sulfurique, il se dédouble en acide chromique et oxychlorure de chrome.

$$KCl, 2CrO^3 + SO^3HO = CrO^2Cl + CrO^3 + KO, SO^3 + HO.$$

Cette réaction permet d'obtenir facilement l'acide chlorochromique pur, si l'on a soin d'employer de l'acide sulfurique de Nordhausen, et d'opérer la décomposition dans une atmosphère d'acide carbonique sec.

BICHROMATE D'IODURE DE POTASSIUM ($KI, 2CrO^3$)

On chauffe à 90 degrés une solution d'acide iodhydrique concentrée renfermant une petite quantité de bichromate de potasse en poudre. Aussitôt que des vapeurs d'iode se dégagent, on décante, on laisse refroidir, et il se dépose des cristaux d'un rouge grenat de bichromate d'iodure de potassium.

Ce sel est détruit par l'eau bouillante, l'acide sulfurique et même l'acide iodhydrique en excès [P. Guyot. *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 46].

BICHROMATE DE FLUORURE DE POTASSIUM ($KFl, 2CrO^3$)

Pour obtenir ce composé, on chauffe dans un vase de platine un mélange d'acide fluorhydrique et de bichromate de potasse.

Le bichromate de fluorure de potassium cristallise par le refroidissement en petits octaèdres orthorhombiques, translucides, d'un rouge de rubis.

Ce sel fond à une température élevée en un liquide rouge foncé. Il attaque le verre et est décomposé par l'eau [Streng. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIX, p. 225, et *Bulletin de la Soc. chim.*, 1864, t. I, p. 348].

Varenne a démontré que ce composé, traité par l'acide sulfurique, ne donne pas d'acide fluochromique [*Comptes rendus*, t. LXXXIX ; p. 358].

CHROMATE DE SOUDE (NaO, CrO^3)

Le chromate de soude se prépare comme le sel de potasse correspondant. Obtenu à 0 degré, ses cristaux, d'un jaune clair, isomorphes avec le sulfate de soude, renferment 10 équivalents d'eau.

Ce sel est déliquescent et fond par la chaleur de la main. La masse, fondue à 30 degrés, dépose, par évaporation, le sel anhydre sous forme d'une matière jaune, irrégulièrement cristallisée.

BICHROMATE DE SOUDE ($NaO, 2CrO^3$)

Le bichromate de soude est un sel rouge très soluble, cristallisant en prismes hexagonaux, ne renfermant pas d'eau de cristallisation. Ses propriétés et ses réactions sont semblables à celles du bichromate de potasse.

BICHROMATE DE CHLORURE DE SODIUM ($NaCl, 2CrO^3, 2HO$)

On peut obtenir ce composé en portant à l'ébullition, puis en laissant refroidir, une solution de bichromate de soude saturée d'acide chlorhydrique.

Prismes rouges orangés, fondant déjà à la température de la main dans leur eau de cristallisation et se décomposant partiellement à 100 degrés.

Prœtorius a préparé ce sel en ajoutant une quantité déterminée d'acide chlorochromique à une solution saturée de chromate de soude. En appliquant du reste la même méthode de préparation, Prœtorius a pu obtenir des combinaisons analogues avec le baryum, le strontium, le calcium, le cobalt, le nickel et le zinc [Prœtorius. *Liebig's Ann. der Chem.*, t. CCI, p. 1].

CHROMATE D'AMMONIAQUE (AzH^4O, CrO^3)

Le chromate neutre d'ammoniaque se prépare en saturant d'ammoniaque une solution d'acide chromique.

Il cristallise en aiguilles jaune citron, à réaction alcaline, très solubles dans l'eau. Soumise à l'ébullition, la solution se décompose en fournissant un précipité d'oxyde brun de chrome. Les cristaux calcinés se transforment en sesquioxyde de chrome avec dégagement de chaleur et de lumière.

BICHROMATE D'AMMONIAQUE ($AzH^4O, 2CrO^3$)

Pour obtenir ce sel, on divise en deux parties égales une solution d'acide chromique; on sature la première moitié d'ammoniaque, et l'on mélange ensuite le tout. Le liquide, mis à évaporer dans le vide sec, fournit des cristaux d'un rouge grenat inaltérables à l'air.

Légèrement chauffés, ces cristaux se décomposent avec une vive incandescence et fournissent un sesquioxyde de chrome très volumineux.

BICHROMATE DE CHLORURE D'AMMONIUM ($AzH^4Cl, 2CrO^3$)

Ce sel s'obtient comme les composés correspondants de potassium et de sodium.

CHROMATE DOUBLE DE POTASSE ET D'AMMONIAQUE

M. Etard a obtenu ce composé en mélangeant des solutions chaudes de chromate neutre de potasse et de chlorhydrate d'ammoniaque. Il se forme par refroidissement, quand la liqueur n'a pas encore perdu d'ammoniaque, une abondante cristallisation de longues aiguilles orthorhombiques, jaunes et brillantes. A la température de 100 degrés, ce sel perd de l'eau et de l'ammoniaque; à 250 degrés, il devient brun et retient encore des traces d'ammoniaque; enfin, au rouge, il laisse du chromate neutre et du sesquioxyde de chrome.

Le sel double, obtenu par M. Etard, a pour formule

$$CrO^3ArH^4O, CrO^3KO + 4HO.$$

Ce composé se produit chaque fois que l'on fait réagir l'une sur l'autre des solutions de chromate neutre de potasse et de sulfate ou de chlorhydrate d'ammoniaque. Mais il ne faut pas oublier que c'est un corps instable, se détruisant à l'ébullition, et qu'à la température de 100 degrés, le mélange des solutions dont nous venons de parler dégage d'abondantes vapeurs ammoniacales, tandis que la liqueur

devient de plus en plus acide. Finalement, l'ammoniaque étant completement chassée, il reste du bichromate de potasse et, selon le cas, du sulfate ou du chlorure de potassium [Etard. *Recherches sur les chromates. Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 442].

CHROMATE DE RUBIDIUM (RbO, CrO^3)

Le chromate neutre de rubidium s'obtient aisément, soit en ajoutant du carbonate de rubidium à une dissolution de bichromate, soit en fondant du nitrate ou du carbonate avec l'oxyde de chrome et reprenant par l'eau.

Ce sel a une réaction alcaline; sa dissolution est d'un beau jaune, il se comporte en général comme le chromate neutre de potasse avec lequel il est isomorphe.

Le chromate et le bichromate de rubidium ont été étudiés par M. Grandeau qui a décrit ces composés dans un important mémoire ayant pour titre : *Sur la présence du rubidium et du cæsium dans les eaux naturelles, les minéraux et les végétaux* [*Ann. de ch. et de ph.* (3), t. LXVII, p. 227].

BICHROMATE DE RUBIDIUM (RbO, $2CrO^3$)

Le bichromate de rubidium s'obtient facilement, soit en sursaturant à chaud par l'acide chromique une dissolution de carbonate d'oxyde de rubidium, soit en fondant le carbonate ou le nitrate de ce métal avec de l'oxyde de chrome, reprenant par l'eau et concentrant la dissolution.

Il forme des cristaux assez volumineux, durs, rappelant tout à fait par l'aspect le bichromate de potasse (L. Grandeau).

CHROMATE DE LITHINE (LiO, CrO^3)

Ce composé, très soluble dans l'eau, cristallise en prismes obliques de couleur jaune. On l'obtient par l'action de l'acide chromique sur le carbonate de lithine.

CHROMATE DE BARYTE (BaO, CrO^3)

Ce sel se prépare par double décomposition en mélangeant des solutions de chromate alcalin et d'un sel de baryte.

Il forme une poudre d'un jaune pâle, insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide nitrique et dans l'acide chromique.

Le chromate neutre de baryte a été obtenu cristallisé par M. Bourgeois [*Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 382] de la façon suivante. On fait un mélange de 2 équivalents de chlorure de baryum, de 1 équivalent de chromate de potasse et de 1 équivalent de chromate de soude (le poids total se montant environ à 500 grammes); on maintient le tout en fusion au rouge vif pendant une demi-heure, et après un

refroidissement lent, on trouve dans la masse des cristaux d'un vert pistache groupés parallèlement et présentant un vif éclat. Il suffit d'épuiser le tout par l'eau bouillante, qui dissout les chlorures, pour avoir les cristaux débarrassés de leur gangue.

Ces cristaux pulvérisés prennent une teinte jaune verdâtre très pâle, semblable à celle du chromate de baryte précipité et calciné légèrement.

Le chromate de baryte cristallisé a une densité de 4,60 ; il se dissout facilement dans les acides chlorhydrique ou nitrique étendus, en fournissant une solution orangée. En présence de la potasse diluée, il se décompose lentement en chromate alcalin et baryte.

M. Bourgeois a démontré que ces cristaux appartiennent au système du prisme droit à base rhombe, et que le chromate et le sulfate de baryte sont isomorphes.

BICHROMATE DE BARYTE ($BaO, 2CrO^3, 2HO$)

Le bichromate de baryte, renfermant 2 équivalents d'eau, s'obtient à l'état cristallisé en laissant refroidir une solution bouillante d'acide chromique saturée de chromate neutre [Zettnow. *Pogg. Ann.*, t. CXLV, p. 167].

CHROMATE DE STRONTIANE (StO, CrO^3)

Précipité jaune pâle, soluble dans un excès d'acide chromique, qui se prépare comme le chromate de baryte.

CHROMATE DE CHAUX (CaO, CrO^3)

Poudre d'un jaune clair qui se précipite peu à peu lorsqu'on mélange des solutions d'un sel de chaux et de chromate de soude. Elle est soluble dans 54 parties d'eau.

D'après des recherches inédites de M. Terreil, quand on sature une solution d'acide chromique par un excès de chaux, on obtient après filtration un liquide jaune qui reste parfaitement limpide à la température ordinaire et qui, par évaporation dans le vide, fournit de beaux cristaux prismatiques ayant pour formule

$$CaO, CrO^3, 2HO.$$

BICHROMATE DE CHAUX ($CaO, 2CrO^3$)

On l'obtient en dissolvant le sel précédent dans l'acide chromique, ou en saturant incomplètement une solution d'acide chromique par du carbonate de chaux. Il cristallise par évaporation en paillettes soyeuses d'un jaune brun, assez solubles dans l'eau, et même déliquescentes.

Lorsque la solution de ce bichromate est traitée par l'acide oxalique, une partie de la chaux n'est pas précipitée et reste à l'état de combinaison soluble.

CHROMATE DE MAGNÉSIE ($MgO, CrO^3, 7HO$)

Prismes hexagones, parfaitement transparents, d'un jaune topaze tirant sur l'orangé lorsque les cristaux sont volumineux, d'une densité de 1,66, isomorphes avec le sulfate de magnésie et renfermant comme lui 7 équivalents d'eau. Desséché dans le vide, il perd 2 équivalents d'eau et devient pulvérulent.

CHROMATE DOUBLE DE POTASSE ET DE MAGNÉSIE ($KO, CrO^3, MgO, CrO^3, 2HO$)

On obtient ce composé, d'après Anthon, en saturant le bichromate de magnésie et évaporant le liquide jusqu'à cristallisation.

Le sel se dépose en tables quadrangulaires jaunes à arêtes tronquées. Il renferme 2 équivalents d'eau que l'on peut enlever par une élévation de température. Il reste alors une matière de couleur orangée qui fond si l'on chauffe davantage, fournit un liquide rouge et reprend par refroidissement une coloration jaune.

CHROMATE DOUBLE D'AMMONIAQUE ET DE MAGNÉSIE ($AzH^4O, CrO^3, MgO, CrO^3, 6HO$)

Cristaux jaunes, isomorphes avec le sulfate double correspondant, que l'on obtient en mélangeant les deux sels et évaporant jusqu'à cristallisation.

CHROMATE D'ALUMINIUM

On a indiqué comme moyen de préparation de ce composé de faire réagir de l'acide chromique en solution sur l'alumine en gelée.

Le chromate d'aluminium n'a jamais été obtenu à l'état cristallisé.

CHROMATES DE CHROME

L'acide chromique peut s'unir au sesquioxyde de chrome et fournir des chromates dont la composition centésimale est la même que celle du bioxyde de chrome de formule CrO^2.

$$Cr^2O^3, CrO^3 - Cr^3O^6 = 3(CrO^2).$$

Le bioxyde de chrome, insoluble dans l'eau et dans les acides étendus, ne doit cependant pas être confondu avec les chromates de chrome. Nous avons indiqué précédemment la préparation de ce bioxyde, dont les propriétés sont identiques à celles du bioxyde de manganèse.

Le chromate de sesquioxyde de chrome peut se préparer :

1° Par l'action d'une solution d'acide chromique sur le sesquioxyde de chrome hydraté [Em. Kopp];

2° En traitant une solution aqueuse de bichromate de potasse par l'acide azotique. Schweitzer indique ce procédé comme fournissant le chromate de chrome le plus pur;

3° En précipitant l'alun de chrome par le chromate neutre de potasse. Rammelsberg a obtenu dans ces conditions un composé auquel il assigne la formule suivante ;

$$3Cr^2O^3, 2CrO^3, 9HO.$$

Ce chromate, très soluble dans les acides, est décomposé par la potasse en oxyde de chrome et acide chromique [*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXVIII, p. 274];

4° Par l'oxydation d'une solution de sesquichlorure de chrome par l'hypochlorite de chaux [H. Schiff. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXX, p. 207];

5° En évaporant un mélange d'acide oxalique, de bichromate de potasse et d'acide azotique;

6° En mélangeant des solutions de bichromate de potasse et d'hyposulfite de soude.

Si cette réaction se fait à chaud, on obtient un composé ayant pour formule

$$2Cr^2O^3, CrO^3, 9HO.$$

On arriverait au même produit en épuisant par l'eau le chromate de chrome obtenu à froid [Popp. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLVI p. 90].

Ces différents chromates se présentent à l'état de poudres amorphes, d'un jaune brun plus ou moins foncé, hygroscopiques, décomposables par l'eau et les acides étendus.

Si l'on calcine ces composés, il se dégage d'abord de la vapeur d'eau, puis de l'oxygène, et il reste un sesquioxyde de chrome vert. Cette réaction se produit avec une vive incandescence.

CHROMATES DE MANGANÈSE

Le chromate de protoxyde de manganèse MnO, CrO^3 peut s'obtenir en traitant le carbonate ou l'hydrate de protoxyde de manganèse par l'acide chromique.

Ce composé est très soluble dans l'eau, mais une évaporation prolongée le détruit en donnant un précipité de sesquioxyde de manganèse.

Warrington a obtenu un chromate basique de manganèse de formule

$$CrO^3, 2MnO, 2HO,$$

en mélangeant des solutions de chromate de potasse neutre et de sulfate de manganèse.

Le mélange reste limpide ; mais peu à peu il se dépose à la surface, ainsi que sur les parois du verre, une croûte cristalline brune dont la cristallisation est assez

régulière si l'on a eu soin d'employer des solutions étendues. Cette substance, examinée au microscope, présente des aiguilles groupées en étoiles qui sont d'un rouge brun, vues par transparence.

CHROMATES DE FER

Le chromate de protoxyde de fer ne peut pas être préparé. Aussitôt que l'oxyde ferreux se trouve en présence de l'acide chromique il passe à l'état de peroxyde.

D'après Maus, l'acide chromique ne peut pas être saturé de sesquioxyde de fer par digestion avec l'hydrate. Il se forme dans ce cas un composé qui, desséché, se présente en une masse brune nullement cristalline, complétement soluble dans l'eau et ayant pour formule

$$Fe^2O^3, 4CrO^3.$$

Hensgen a obtenu un chromate double cristallisé de fer et de potasse.

On prépare ce sel en ajoutant du sesquichlorure de fer au chromate neutre de potasse, puis redissolvant le précipité dans l'acide chlorhydrique étendu. On obtient ainsi une solution rouge qui, plusieurs jours après, fournit des croûtes cristallines rouges qu'on lave rapidement à la trompe avec une petite quantité d'eau, puis successivement avec de l'alcool et de l'éther. On ne doit pas oublier dans cette préparation que le sel double, ainsi obtenu, se décompose lentement en présence de l'eau.

D'après son analyse, ce chromate double aurait pour formule

$$Fe^2O^3, 3CrO^3, KO, CrO^3, 4HO.$$

[C. Hensgen. *Deutsche chem. Gesell.*, 1879, p. 1300 et 1656].

CHROMATES DE COBALT

Le chromate neutre n'a pas encore été préparé.

Le bichromate serait un sel incristallisable. Si l'on porte à l'ébullition un mélange de sulfate de cobalt et de chromate neutre de potasse, on obtient un précipité gris, qui, d'après Malaguti et Sarzeau a pour formule

$$CrO^3, 3CoO, 4HO.$$

Cette susbtance s'oxyde par le lavage à l'air; et en présence de l'ammoniaque, elle fournit des chromates ammoniaco-cobaltiques.

CHROMATE DE NICKEL

Le chromate de nickel NiO, CrO^3 est un sel rouge, déliquescent, qui offre en se desséchant des traces de cristallisation.

Malaguti et Sarzeau, en traitant une solution bouillante de chromate de potasse neutre par du sulfate de nickel, ont obtenu une poudre amorphe ayant pour formule

$$4NiO, CrO^3, 6HO.$$

Schmidt en précipitant 2 équivalents de sulfate de nickel par 1 de chromate de potasse, a recueilli une poudre qui renfermait :

$$5NiO, CrO^3, 6HO.$$

En renversant les proportions, il a obtenu le composé

$$5NiO, CrO^3. 12HO.$$

Enfin en faisant réagir 4 équivalents de chromate sur la même quantité de sel de nickel, il se forme la combinaison

$$2NiO, CrO^3, 6HO$$

[A. Schmidt. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXVI, p. 19].

CHROMATE DE NICKEL AMMONIACAL

Si l'on traite le sel de Malaguti et Sarzeau par de l'ammoniaque caustique, on obtient assez rapidement une poudre cristalline, dense, d'un jaune verdâtre, qui présente sous le microscope l'aspect d'un amas de prismes rectangulaires et qui se décompose en présence de l'eau.

Ces cristaux ont pour formule

$$NiO, CrO^3, 3AzH^3, 4HO$$

Schmidt a obtenu ce composé anhydre sous forme de cristaux volumineux, en versant une couche d'alcool sur la solution ammoniacale de chromate de nickel.

CHROMATE DE ZINC

Le chromate neutre ZnO, CrO³ est un sel brun, incristallisable, dont la solution se dédouble par l'évaporation en un sel basique insoluble, et un sel acide très soluble et incristallisable [Freese. *Pogg. Ann.*, t. CXL, p. 242]. Le chromate de zinc décrit par Knop ne serait, d'après cet auteur, que du sulfate de zinc coloré par une petite quantité de chromate.

Philippona et Pruessen ont obtenu le composé

$$2ZnO, CrO^3, 2HO,$$

par l'action du chromate neutre de potasse sur une solution de sulfate de zinc [*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIX, p. 92].

En maintenant à l'ébullition un mélange de chromate neutre de potasse et de sulfate de zinc, Freese a obtenu une matière gélatineuse à laquelle il assigne la formule

$$4ZnO, CrO^3, 2HO.$$

Antérieurement Malaguti et Sarzeau avaient préparé le composé

$$4ZnO, CrO^3, 5HO.$$

en versant peu à peu du carbonate de zinc dans une dissolution d'acide chromique. Ce sel, examiné au microscope, laisse voir des cristaux extrêmement petits, jaunes, transparents, dont la forme n'est pas facilement déterminable, et paraît appartenir au système rhomboédrique [*Action de l'ammoniaque liquide sur plusieurs chromates du groupe magnésien. Ann. de ch. et de ph.* (3), t. IX, p. 431].

CHROMATE DE ZINC AMMONIACAL

Malaguti et Sarzeau ont obtenu cette combinaison de la façon suivante : on délaye le chromate basique dans de l'eau que l'on sature ensuite d'ammoniaque. Après plusieurs heures d'action, l'ammoniaque n'étant plus absorbée, on arrête le courant, on bouche le flacon contenant le mélange, et on le laisse en repos pendant douze heures. On fait ensuite passer un nouveau courant de gaz ammoniac qui est absorbé avec autant d'avidité que si ce liquide était de l'eau. Il faut alterner l'action de l'ammoniaque et le repos jusqu'à ce que tout le chromate basique ait disparu. Ce résultat étant atteint, on ajoute de l'alcool jusqu'à ce qu'il se forme un précipité. On fait passer de nouveau des courants d'ammoniaque par intervalles et l'on finit par obtenir une bouillie cristalline, formée exclusivement de petits cubes jaunes, dont la masse, examinée au microscope, a été trouvée de la plus parfaite homogénéité.

Pour débarrasser ce sel de ses eaux mères, on le lave à l'alcool, puis à l'éther. Ces cristaux cubiques sont solubles dans l'ammoniaque liquide; ils se décomposent au contact de l'eau en donnant naissance à un dépôt floconneux; exposés à l'air, ils s'effleurissent, perdent la plus grande partie de leur ammoniaque et laissent un résidu de chromate basique de zinc.

Malaguti et Sarzeau leur attribuent la formule

$$ZnO, CrO^3, 2AzH^3 5HO.$$

CHROMATE DE ZINC ET DE POTASSE

D'après les expériences de Wœhler, le chromate de potasse n'est pas décomposé complètement par le sulfate de zinc. Lorsqu'on mélange les deux solutions, il se forme un précipité jaune floconneux, et la liqueur reste jaune même lorsque le sel de zinc a été ajouté en excès. Vingt-quatre heures après, le précipité se trouve converti en une poudre cristalline d'un beau jaune orangé clair. Ce corps est une

combinaison de chromate de zinc et de chromate de potasse, décomposable par l'eau et fournissant au rouge un dégagement d'oxygène et de vapeur d'eau.

Philippona et Pruessen ont assigné à ce composé la formule

$$KO, 5ZnO, 4CrO^3, 6HO$$

[*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIX, p. 92].

D'après Freese, on devrait le représenter par

$$KO, 5ZnO, 5CrO^3, 5HO.$$

CHROMATE DE CADMIUM

Le chromate de cadmium neutre est incristallisable. On le prépare à l'état de solution brune en traitant l'oxyde de cadmium hydraté en quantité déterminée par l'acide chromique pur.

La solution se détruit à l'ébullition en fournissant un composé acide qui reste en solution et un chromate basique qui se précipite.

Malaguti et Sarzeau ont préparé un chromate basique en décomposant un sel neutre de cadmium par le chromate neutre de potasse, et maintenant le liquide un certain temps à l'ébullition.

Il se forme une poudre lourde, d'un jaune orange très riche. Examinée au microscope, on la trouve formée de cristaux transparents extrêmement petits, qui semblent des tables hexagonales.

Ils sont peu solubles dans l'eau et lui communiquent une belle couleur d'or, quoique la quantité dissoute soit presque inappréciable.

L'analyse de ce sel a conduit les auteurs à adopter la formule

$$5CdO, 2CrO^3, 8HO$$

[Malaguti et Sarzeau. *Loc. cit.*, p. 447].

En précipitant le sulfate de cadmium dans une solution de chromate neutre de potasse en excès, puis lavant à l'eau bouillante, Freese a obtenu le composé

$$2CdO, CrO^3, HO.$$

Si le sulfate de cadmium est en excès, une partie de l'acide chromique est remplacée par l'acide sulfurique [Freese. *Pogg. Ann.*, t. CXL, p. 242, et *Deutsche chem. Gesell.* 1869, p. 476].

CHROMATE DE CADMIUM AMMONIACAL

En traitant leur chromate basique par l'ammoniaque, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, pour le chromate de zinc, Malaguti et Sarzeau ont obtenu des cristaux transparents d'une belle couleur jaune.

Ces cristaux, examinés au microscope, se présentent sous la forme de pyramides hexagonales. Ils se décomposent dans l'eau et dans l'air. Exposés à une température élevée dans un tube fermé, ils dégagent de l'eau et de l'ammoniaque sans se déliter et sans décrépiter.

Leur composition est exprimée par la formule

$$CdO, CrO^3, 2AzH^3, 3HO.$$

CHROMATES D'INDIUM

Ces composés ont été étudiés par R. Meyer [*Zeitsch. fur Chem.*, t. IV, p. 429].

Le chromate neutre est un précipité amorphe et le sel acide est très soluble et incristallisable.

CHROMATES D'URANIUM

Si l'on mélange des solutions de protochlorure d'uranium et de chromate de potasse on obtient un précipité jaune brun qui renferme plusieurs chromates d'uranium et qui est soluble dans un excès de chromate alcalin. Ce dépôt lavé, puis traité par la potasse, fournit du chromate de potasse et laisse un résidu rouge insoluble.

Le chromate au maximum s'obtient en traitant le carbonate correspondant par l'acide chromique. La dissolution est jaune et donne par évaporation des cristaux d'une belle couleur rouge.

CHROMATES D'ÉTAIN

Le chromate de protoxyde d'étain se produit sous forme d'un précipité volumineux d'un jaune brunâtre, lorsqu'on traite une solution de chromate de potasse neutre par le protochlorure d'étain. Si l'on verse, au contraire, le chromate de potasse dans la solution de protochlorure, l'acide chromique est réduit et l'on obtient aussitôt un précipité vert.

Par la calcination, le chromate d'étain se décompose et il se forme alors une certaine quantité de stannate de chrome qui, au grand feu, colore la porcelaine d'une belle teinte rouge. Pour la préparation de cette substance, nous renvoyons à l'important article de M. Ditte sur l'étain.

Le chromate de bioxyde d'étain est une poudre insoluble, d'une belle couleur jaune citron.

CHROMATES DE BISMUTH

P. Muir a indiqué un certain nombre de combinaisons formées par l'acide chromique et l'oxyde de bismuth [*Journ. chem. Soc.*, 1877, t. I, p. 24 et 645]; nous donnons ici les plus importantes :

En précipitant à froid l'azotate de bismuth légèrement acide par le bichromate de potasse, on obtient une poudre jaune, ayant pour formule

$Bi^2O^3, 2CrO^3.$

Si l'on répète la même expérience en portant les solutions à l'ébullition, il se produit un précipité rouge cinabre ne renfermant que 1 équivalent d'acide chromique

$Bi^2O^3, CrO^3.$

Si l'on traite ce dernier composé par l'acide azotique concentré et bouillant, on obtient des cristaux d'un rouge rubis ayant pour formule

$Bi^2O^3, 4CrO^3, HO.$

Lorsque l'on emploie de l'acide azotique étendu, on peut obtenir une poudre cristalline orangée, insoluble dans l'eau, renfermant

$3Bi^2O^3, 7CrO^3,$

et enfin une poudre dense d'une couleur rouge brique de formule

$5Bi^2O^3, 11CrO^3.$

CHROMATE NEUTRE DE PLOMB (PbO, CrO^3)

Le chromate de plomb se rencontre dans la nature à l'état cristallisé et porte alors le nom de plomb rouge. C'est en faisant l'analyse de cette substance minérale assez rare que Vauquelin fut conduit à isoler le chrome.

Préparation. — On peut obtenir ce composé en précipitant le nitrate de plomb par le chromate de potasse.

$$KOCrO^3 + PbO, AzO^5 = PbO, CrO^3 + KOAzO^5.$$

On recueille ainsi, par double décomposition, une poudre d'une belle couleur jaune foncé dont la nuance varie suivant les conditions dans lesquelles la précipitation s'est produite. Nous verrons en effet plus loin qu'il existe des chromates basiques de plomb dont la teinte est rouge. Le précipité est lavé par décantation pour séparer complètement l'azotate de potasse, et enfin séché à la température de 100 degrés.

Propriétés. — Il s'est formé dans ces conditions une poudre jaune, insoluble dans l'eau, peu soluble dans les acides et entièrement soluble dans la potasse. Un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool décompose à chaud le chromate de plomb en fournissant une solution de sesquichlorure de chrome et un dépôt de chlorure de plomb.

Le chromate de plomb, traité par l'acide chlorhydrique gazeux à la température ordinaire, fournit de l'acide chlorochromique et du chlorure de plomb.

En présence de l'acide sulfurique le chromate de plomb donne du sulfate de plomb et de l'acide chromique.

$$PbO, CrO^3 + SO^3HO = PbO, SO^3 + CrO^3 + HO.$$

Si l'on chauffe le chromate de plomb, il se dégage de l'oxygène et il reste un chromate basique de sesquioxyde de plomb.

Emploi industriel du chromate de plomb.

La belle couleur du chromate de plomb et sa puissance de coloration ont fait employer ce sel en peinture sous le nom de jaune de chrome. Cette matière, broyée à l'huile, couvre parfaitement. Le plus souvent les jaunes de chrome sont mélangés de sulfate de chaux, de carbonate de chaux et surtout de sulfate de baryte. On consomme maintenant de grandes quantités de sulfate de baryte qui a été teint par du chromate de plomb. On imbibe la poudre de sulfate de baryte d'une solution d'azotate de plomb ; on la fait sécher puis on l'abandonne pendant plusieurs mois dans une solution étendue de chromate de potasse. La réaction, en se faisant lentement, pénètre les plus petites particules de sulfate et fournit une matière colorante jaune de bonne qualité, et renfermant très peu de chromate de plomb.

On a aussi employé le chromate de plomb dans l'impression des étoffes. Le tissu est imprégné d'abord d'un sel de plomb puis traité par une solution d'un chromate alcalin. La couleur supporte assez bien l'action des acides, mais elle présente le grand inconvénient d'être décomposée par les alcalis et par le savon. Elle résiste cependant mieux à l'action de ce dernier si, avant de passer l'étoffe dans la solution de chromate, on fixe le sel de plomb en trempant l'étoffe dans une solution d'hypochlorite de chaux, rendue alcaline par un lait de chaux.

CHROMATE BASIQUE DE PLOMB ($2PbO, CrO^3$)

On obtient un chromate basique de plomb d'une belle couleur rouge cinabre, en faisant bouillir le chromate de plomb récemment précipité avec un excès de chromate de potasse qui enlève au sel de plomb la moitié de son acide pour fournir du bichromate de potasse. On arrive au même résultat en traitant le chromate de plomb par une solution alcaline étendue.

On peut aussi le préparer soit en faisant digérer 5 parties de chromate de plomb avec 2 parties d'oxyde de plomb trituré et soumis à la lévigation, soit en versant du nitrate de plomb dans une solution alcaline de chromate de potasse.

Le chromate rouge de plomb peut se préparer suivant Anthon en faisant bouillir pendant une heure et demie 2 équivalents de chromate de plomb avec 1 équivalent d'hydrate de chaux. La moitié de l'acide s'unit à la chaux pour former un sel soluble.

Rosenfield obtient le rouge de chrome en ajoutant de l'eau à un mélange intime et chaud d'oxyde de plomb et de chromate neutre de potasse [*Journ. prakt. Chem.* (2), t. XV, p. 239].

M. Prinvault emploie une solution étendue de chromate de potasse qu'il fait réagir à chaud sur le carbonate de plomb. En maintenant le mélange à l'ébullition, on obtient un précipité violet qui constitue un chromate de plomb plus basique que le

précédent. Ce précipité, traité par un acide étendu, fournit du chromate rouge de plomb (Prinvault. *Bull. de la Soc. de Rouen*, 1875, p. 518).

On peut obtenir le chromate rouge de plomb cristallisé par la voie sèche en employant la méthode de Liebig et Wœhler. On maintient du nitrate de potasse ou de soude en fusion à la température du rouge sombre et l'on y projette peu à peu du chromate neutre de plomb. Une partie de l'acide chromique se porte sur la potasse; de l'acide hypoazotique et de l'oxygène se dégagent, et la masse devient noire. On arrête l'opération en ayant soin de conserver un excès de nitrate; on décante le liquide qui surnage une poudre cristalline et lorsque le résidu est complètement froid, on le traite le plus rapidement possible par de l'eau qui dissout le chromate de potasse et le nitrate en excès. Si la fusion s'opérait à une température trop élevée, la poudre obtenue prendrait une teinte brunâtre.

Le chromate basique de plomb est employé pour la peinture et pour l'impression sur tissu. Dans cette dernière industrie, on fixe la matière colorante par double décomposition en se servant d'une solution chaude de chromate de potasse additionnée d'alcali.

CHROMATE NEUTRE DE CUIVRE (CuO, CrO^3)

On obtient le chromate de cuivre, d'après Kopp, en saturant à froid une solution d'acide chromique par du carbonate ou de l'hydrate d'oxyde de cuivre.

Par évaporation de la solution, on obtient des cristaux verts appartenant au système bioblique, ayant pour densité 2,262 et renformant 5 équivalents d'eau. Leur formule est :

$$CuO, CrO^3, 5HO.$$

Le sel anhydre est blanc; mais en présence d'une petite quantité d'eau, il verdit, s'échauffe et régénère le composé précédent.

BICHROMATE DE CUIVRE ($CuO, 2CrO^3$)

Lorsqu'on verse peu à peu du carbonate de cuivre dans une solution bouillante d'acide chromique pur, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence, on obtient un chromate basique de cuivre insoluble et une solution de bichromate de cuivre.

Cette solution, évaporée dans le vide à la température ordinaire, fournit un liquide sirupeux, incristallisable, se décomposant à l'ébullition.

CHROMATES BASIQUES DE CUIVRE

En mélangeant deux dissolutions bouillantes de chromate neutre de potasse et de sulfate de cuivre, on obtient un précipité brun chocolat de chromate de cuivre qui, après avoir bouilli très longtemps avec de l'eau plusieurs fois renouvelée, ne com-

munique plus aucune coloration à ce liquide. La composition de ce précipité est celle d'un chromate quadribasique hydraté correspondant à la formule

$$CrO^3, 4CuO, 5HO$$

[Malaguti et Sarzeau. *Action de l'ammoniaque liquide sur plusieurs chromates du groupe magnésien. Ann. de ch. et de ph.* (3), t. IX, p. 431].

Freese a indiqué l'existence d'un chromate basique de formule

$$CrO^3, 3CuO, 2HO$$

qui perdrait son eau à 260 degrés, et qui pourrait s'obtenir par double décomposition ou par l'action de l'eau bouillante sur le chromate double de cuivre et de potasse.

CHROMATE DE CUIVRE ET DE POTASSE

Ce composé s'obtient, d'après Freese, en saturant une solution de bichromate de potasse par de l'hydrate de cuivre. On lui assigne la formule

$$3CrO^3, 3CuO, KO, HO.$$

CHROMATE DE CUIVRE AMMONIACAL

Si l'on fait arriver un courant de gaz ammoniac dans une bouillie claire formée d'eau et de chromate quadribasique de cuivre, la température s'élève peu à peu, la liqueur devient limpide et d'un beau vert. Exposée pendant longtemps à un froid de quelques degrés au-dessous de zéro, elle abandonne des cristaux prismatiques à base rhombe d'une belle couleur vert foncé, et ayant quelquefois la longueur de 1 à 2 centimètres. Ces cristaux, exposés à l'air, se décomposent facilement et finissent par perdre presque toute leur ammoniaque. Au contact de l'eau, ils se décomposent en un chromate basique de cuivre, qui se précipite, et du chromate acide d'ammoniaque qui reste dissous.

Chauffés dans un tube ayant une extrémité fermée, ils se décomposent en décrépitant; chaque parcelle qui s'isole lance une étincelle, et il y a dégagement d'eau et d'ammoniaque. Pour les débarrasser de l'eau mère qu'ils contiennent, on les lave d'abord à plusieurs reprises avec de l'ammoniaque liquide, qui enlève l'oxyammoniure, puis avec de l'alcool pour les débarrasser de l'eau ammoniacale, et enfin avec de l'éther.

Malaguti et Sarzeau assignent à ces cristaux la formule

$$2CrO^3, 3CuO, 5AzH^3, 2HO.$$

CHROMATES MERCUREUX

Lorsqu'on mélange des dissolutions de chromate de potasse et d'azotate mercureux, on obtient un précipité rouge sombre, insoluble dans l'eau, qui est un chromate mercureux basique ayant pour formule

$$4Hg^2O, 3CrO^3.$$

Si l'on chauffe ce précipité en présence d'acide azotique étendu, il se transforme en une poudre cristalline d'une belle couleur rouge, qui est le chromate neutre Hg^2O, CrO^3.

Ce composé est insoluble dans l'eau, et porté au rouge sombre, il se décompose et laisse un résidu de sesquioxyde de chrome.

CHROMATES MERCURIQUES

Si l'on sature une solution d'acide chromique par de l'oxyde jaune de mercure, on obtient un chromate neutre HgO, CrO^3 qui cristallise en prismes grenats, solubles dans les acides.

D'après Millon on obtient un chromate de formule

$$3HgO, CrO^3$$

lorsqu'on fait bouillir le bichromate de potasse avec l'oxyde jaune de mercure, ou bien lorsqu'on verse du nitrate de bioxyde dans une solution de bichromate de potasse. Dans les deux cas, le sel est amorphe, d'une couleur rouge brique très foncé.

Millon indique aussi l'existence d'un chromate

$$4HgO, CrO^3$$

qui se forme constamment par l'ébullition prolongée de l'oxyde rouge de mercure dans une solution de bichromate de potasse. La couleur du précipité peut varier du brun au rouge violacé et sa composition n'est pas nettement déterminée [Millon. *Recherches sur le mercure et les constitutions salines. Ann. de ch. et de ph.* (3), t. XVIII, p. 364].

Enfin Gentant a préparé un chromate de mercure intermédiaire ayant pour formule

$$7HgO, Cr^2O^6.$$

Si l'on mélange des solutions de bichromate de potasse et de chlorure de mercure, on n'obtient point de précipité, mais en évaporant une liqueur qui renferme équivalents égaux de ces deux sels on obtient après des refroidissements, des prismes droits rhomboïdaux d'un jaune vif ayant pour formule

$$KO_2CrO^3, HgCl$$

[Millon. *Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 742].

CHROMATE D'ARGENT

Le chromate neutre d'argent AgO, CrO^3 peut s'obtenir par double décomposition. Préparé à froid, il a une couleur pourpre ; à chaud il est d'un brun rougeâtre. En présence de l'acide chromique, il se transforme facilement en bichromate.

BICHROMATE D'ARGENT

On le prépare en traitant le bichromate de potasse par l'azotate d'argent ; il est légèrement soluble, et sa dissolution chaude laisse déposer par refroidissement des cristaux d'une couleur de rubis.

Si l'on acidifie une solution de bichromate de potasse par de l'acide sulfurique et si l'on place une lame d'argent dans le mélange, le métal s'oxyde aux dépens de l'acide chromique et ne tarde pas à se recouvrir de cristaux rouges de bichromate d'argent. La formation de ce sel continue jusqu'à ce que la liqueur soit devenue complètement verte.

Le bichromate d'argent est légèrement soluble dans l'eau ; mais à 100 degrés, il se décompose partiellement en chromate neutre insoluble et en acide chromique.

Il se dissout dans l'acide azotique ; exposé à l'action de la lumière, il brunit ; enfin à haute température, il fond, puis se décompose en argent et sesquioxyde de chrome.

CHROMATE D'ARGENT AMMONIACAL

Ce composé s'obtient en dissolvant le chromate d'argent à chaud dans l'ammoniaque. Par refroidissement on obtient des cristaux ayant pour formule

$$AgO, CrO^3, 4AzH^3$$

et qui, en présence de l'air, ne tardent pas à perdre l'ammoniaque qu'ils contiennent.

COMPOSÉS CHROMAMMONIQUES

Généralités.

Les bases ammoniées du chrome ont été découvertes en 1858 par M. Fremy [*Comptes rendus* de l'Académie des Sciences, t. XLVII, p. 883]. Ce savant a remarqué que le sesquioxyde de chrome des sels violets se dissout dans l'ammoniaque, surtout en présence des sels ammoniacaux, et que, si l'on ajoute de l'alcool à une semblable solution, on obtient un sel chromammonique dans lequel les propriétés du chrome et de l'ammoniaque ne peuvent plus être décelées par double décompo-

sition. Ces nouveaux composés, extrêmement instables, se détruisent à l'ébullition en fournissant de l'oxyde de chrome, un sel ammoniacal et de l'ammoniaque.

Une dissolution d'un corps amidochromique abandonnée à l'air pendant quelque temps ne tarde pas à se décomposer, en réagissant sur les éléments de l'eau. L'ammoniaque se dégage, le sel ammoniacal se régénère, et il se dépose un corps violet insoluble, qui n'est pas cristallisé, mais qui se présente en petits grains arrondis, transparents et à reflets chatoyants. Cette substance est amidée comme celle qui l'a produite, sa composition est simple, car elle ne contient que les éléments de l'oxyde de chrome et ceux de l'ammoniaque. L'action de l'eau bouillante suffit pour opérer sa décomposition complète, les éléments se séparent, on recueille du sesquioxyde de chrome, de l'ammoniaque et de l'eau.

Après avoir établi ces premiers faits, M. Fremy a démontré que ce composé pouvait donner naissance à une nouvelle base chromammonique qu'il a appelée roséochromique; il en a étudié les principales combinaisons, et il a insisté sur ce point que cette combinaison était le premier terme d'une série de bases doubles rappelant les cobaltamines.

Les bases ammoniées du chrome, qui sont quelquefois décrites sous le nom générique de chromamines, se divisent en sels roséochromiques, purpuréochromiques, xanthochromiques, rhodochromiques et érythrochromiques.

Au point de vue théorique, on admet que tous ces corps renferment du chrome combiné à de l'ammoniaque sous la forme d'un composé particulier fonctionnant comme une base unique. Tant que cette combinaison subsiste, les propriétés des deux composants ne peuvent se manifester.

Nous devons remarquer que ces nouvelles bases ne se combinent pas aux acides dans les mêmes proportions que l'ammoniaque ; le type de la combinaison semble différent.

Le chrome peut s'unir à l'ammoniaque dans deux proportions, et nous rencontrerons un grand nombre de combinaisons salines renfermant les groupements

$$Cr^2(AzH^3)^4 \quad \text{et} \quad Cr^2(AzH^3)^5.$$

Ces radicaux chromammoniés n'ont jamais été isolés ; seulement pour simplifier la représentation de toutes ces bases, nous admettrons leur existence comme corps définis ; nous les ferons entrer dans nos formules pour les simplifier, quitte à les rejeter lorsque l'expérience nous aura démontré que cette théorie est fautive.

Afin d'éviter toute difficulté dans la lecture des nombreux mémoires publiés sur ce sujet par des savants écrivant la notation atomique, nous doublerons les formules données plus haut. Nous pourrons ainsi, selon le langage adopté, appeler les composés roséochromiques, sels octoammoniés et les sels purpuréochromiques sels décammoniés.

La base des sels octoammoniés sera représentée par

$$[Cr^2(AzH^3)^4]^2$$

et celle des composés décammoniés par

$$[Cr^2(AzH^3)^5]^2.$$

Dans toutes les combinaisons que nous allons décrire, le contenu de ces parenthèses fonctionne comme une base particulière sans qu'il y ait lieu de tenir compte des propriétés des composants.

Toutes ces bases octo ou décammoniées ont la propriété de se combiner à 6 équivalents d'acide monobasique ou de chlore, de brome et d'iode.

Les dérivés halogénés sont les corps les mieux caractérisés de la série, et ils présentent une propriété remarquable : une partie du chlore, brome ou iode qui se trouve dans le composé est masquée comme le chrome lui-même, et n'est pas précipitée par les sels d'argent ou déplacée par les acides énergiques. Dans toutes ces combinaisons, deux équivalents de métalloïde halogène semblent jouer un rôle différent des quatre autres, et ne sont jamais déplacés.

La liste suivante des combinaisons chromammoniques actuellement connues représente clairement ces relations de formules établies par M. Jœrgensen. Quant aux préparations de ces corps, nous n'avons pas la prétention de les donner toutes ; nous indiquerons seulement les plus importantes, en renvoyant le lecteur aux mémoires de M. Fremy, de M. Clève, et aux nombreuses notes que M. Jœrgensen a publiées sur ce sujet.

COMPOSÉS OCTOAMMONIÉS

Sels roséochromiques octoammoniés de la forme. .	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2X^4$

COMPOSÉS DÉCAMMONIÉS

Sels purpuréochromiques normaux de la forme. . .	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2X^4$
Sels xanthochromiques de la forme	$(AzO^4)^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2X^4$
Sels rhodochromiques normaux de la forme	$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2X^5$, nAq.
Sels rhodochromiques basiques de la forme.	$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2O, HOX^4$, nAq.
Sels érythrochromiques normaux.	[Isomères bien définis des sels rhodochrom. normaux.]
Sels érythrochromiques basiques.	— — basiques.]
Sels roséochromiques décammoniés.	[Isomères mal définis des sels rhodochrom. normaux.]

SELS ROSÉOCHROMIQUES OU OCTOAMMONIÉS DE LA FORME $Cl^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2X^4$

Chlorure chlororoséochromique de M. Fremy. .	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2Cl^4$, 4HO
Sulfate acide	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2(S^2O^8H)^4$, 8HO
Sulfate neutre.	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2(SO^4)^4$, 4HO
Azotate	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2(AzO^6)^4$, 4HO
Bromure chlororoséochromique.	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2Br^4$, 4HO
Iodure —	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2I^4$, 4HO
Chromate —	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2(CrO^4)^4$, nHO.
Bromure bromoroséochromique.	$Br^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2Br^4$, 4HO
Chlorure —	$Br^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2Cl^4$, 4HO
Sulfate —	$Br^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2(SO^4)^4$, 4HO
Iodure iodoroséochromique	$I^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2I^4$, 4HO

CHLORURE CHLOROROSÉOCHROMIQUE

$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2Cl^4$, 4HO

Préparation. — M. Fremy a préparé le premier le chlorure roséochromique, en dissolvant l'hydrate de sesquioxyde de chrome violet dans un mélange d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque, précipitant la liqueur rose ainsi obtenue par l'alcool, puis traitant le précipité à froid par l'acide chlorhydrique concentré.

Clève a obtenu le même composé, dans une solution chlorhydrique concentrée sous la forme d'une poudre cristalline, et dans une solution étendue, en cristaux d'un rouge plus foncé inaltérables à l'air.

Propriétés. — Ce sel cristallise facilement dans une liqueur acide en beaux octaèdres réguliers [Fremy]. Il fournit des chlorures doubles cristallisés, en réagissant sur les chlorures de platine et de mercure. L'eau le décompose en produisant un nouveau sel qui cristallise en prismes droits rhomboïdaux, et un composé salin plus soluble.

SULFATE ACIDE ROSÉOCHROMIQUE

$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^4]^2(S^2O^8H)^4$

Ce composé forme des aiguilles déliquescentes roses qui, en présence de l'eau, se dédoublent en acide sulfurique et sulfate neutre.

On prépare ce sulfate acide en traitant le chlorure roséochromique par l'acide sulfurique concentré.

AZOTATE ROSÉOCHROMIQUE

$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^4](AzO^6)^4, 4HO$

Clève a obtenu ce sel en décomposant le chlorure roséochromique par l'azotate d'argent ; il forme des tables hexagonales solubles dans l'eau.

SELS PURPURÉOCHROMIQUES NORMAUX DÉCAMMONIÉS DE LA FORME

$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2X^4$

Chlorure purpuréochromique.	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2Cl^4$
Bromure —	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2Br^4$
Azotate —	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2(AzO^6)^4$
Sulfate neutre —	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2(SO^4)^4, 8HO$
Sulfate acide —	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2(S^2O^8H)^4$
Chloroplatinate —	$Cl^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2(Cl^4(PtCl^2)^4$
Chlorure bromopurpuréochromique . . .	$Br^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2Cl^4$
Azotate — . . .	$Br^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2(AzO^6)^4$
Chromate — . . .	$Br^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2(CrO^4)^4$
Iodure iodopurpuréochromique	$I^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2I^4$
Chlorure —	$I^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2Cl^4$
Nitrate —	$I^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2(AzO^6)^4$

CHLORURE CHLOROPURPURÉOCHROMIQUE

$Cl^2 [Cr^2 (AzH^3)^5]^2 Cl^4$

Préparation. — On chauffe dans un tube environ 25 grammes de sesquichlorure de chrome, dans un courant d'hydrogène pur, desséché avec soin. Avant de porter le tube au rouge sombre, température nécessaire pour opérer la réduction du sesquichlorure en protochlorure, on le maintient quelque temps vers 250 degrés pour expulser toute l'humidité. Quand le contenu du tube est devenu blanc, on laisse refroidir en maintenant le courant d'hydrogène. On ferme ensuite les robinets de verre qui se trouvent de chaque côté du tube, on plonge une de ses extrémités dans une solution ammoniacale de sel ammoniac (90 grammes de sel ammoniac pour 1/2 litre d'ammoniaque) et l'on aspire la solution. Tout le chlorure chromeux se dissout, avec élévation de température, en donnant une liqueur bleue. Cette solution s'oxyde à l'air en laissant déposer des cristaux prismatiques d'un rouge cramoisi (sans doute du chlorure roséochromique). Pour l'oxyder complètement, on dirige un courant d'air dans la solution, qui se colore en rouge de sang.

On verse ensuite cette solution dans 2 litres d'acide chlorhydrique fumant et l'on fait bouillir. Le chlorure purpuréochromique se dépose sous la forme d'une poudre cristalline rouge carmin. Après le refroidissement, cette poudre se recouvre de cristaux, de sel ammoniac coloré en jaune. On décante la solution et on lave le dépôt avec un mélange d'eau et d'acide chlorhydrique pour dissoudre le sel ammoniac.

On purifie le chlorure chloropurpuréochromique en le dissolvant dans l'eau aiguisée d'acide sulfurique, et en le précipitant de nouveau par l'acide chlorhydrique dans lequel il est insoluble. On le fait bouillir dans l'acide chlorhydrique, puis on le lave à l'eau et à l'alcool (Jœrgensen).

Propriétés. — Précipité par l'acide chlorhydrique, le chlorure purpuréochromique se présente en octaèdres microscopiques formant une poudre cristalline rouge. On l'obtient en cristaux volumineux par le refroidissement lent de sa solution bouillante.

Sa densité à 15 degrés est 1,687. Il se dissout à 16 degrés dans 150 parties d'eau; sa solution est rouge violet. Cette solution s'altère à la lumière en laissant déposer du sesquioxyde de chrome hydraté; acidulée, elle est plus stable.

Une ébullition prolongée transforme ce sel en chlorure roséochromique.

Le chlorure chloropurpuréochromique se dissout à froid, sans décomposition, dans l'ammoniaque; cette solution se détruit à 100 degrés en abandonnant de l'hydrate de sesquioxyde de chrome.

La solution aqueuse, froide et récente de ce chlorure fournit avec les acides

chlorhydrique et bromhydrique des précipités cristallins constituant le chlorochlorure et le chlorobromure.

Agitée avec de l'iodure de potassium solide en poudre, elle donne le chloroiodure. Traitée par l'acide azotique, l'acide hydrofluosilicique, le bichlorure de platine, elle fournit les sels correspondants.

En résumé, ces réactions rappellent celles des composés chloropurpuréocobaltiques de M. Fremy.

Lorsqu'on traite le chlorure par l'oxyde d'argent, il paraît se produire de l'hydrate chloropurpuréochromique qui reste en dissolution. En effet, si l'on sature la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique, on précipite à nouveau tout le chlorure.

BROMURE CHLOROPURPURÉOCHROMIQUE

$Cl^2 [Cr^2 (AzH^3)^5]^2 Br^4$

Ce composé s'obtient en versant la solution aqueuse froide de chlorure purpuréochromique dans de l'acide bromhydrique concentré.

Il est formé d'octaèdres microscopiques rouges, anhydres. Il est plus soluble dans l'eau que le chlorure; sa densité à 14 degrés est de 2,075.

AZOTATE CHLOROPURPURÉOCHROMIQUE

$Cl^2 [Cr^2 (AzH^3)^5]^2 (AzO^6)^4$

Pour préparer ce sel, on dissout le chlorure dans l'acide sulfurique dilué à 50 degrés Baumé, et l'on verse la solution dans de l'acide azotique en excès maintenu à la température de la glace fondante. Il se forme un précipité d'un rouge carmin, qu'on lave à l'acide azotique étendu, puis à l'alcool.

On peut faire cristalliser ce sel en refroidissant une solution bouillante additionnée de quelques gouttes d'acide azotique. Il forme alors des cristaux plus volumineux, mais dans cette opération une grande partie du sel est convertie en combinaison roséochromique.

L'azotate purpuréochromique se dissout à 17°,5 dans 71 parties d'eau.

SULFATE NEUTRE PURPURÉOCHROMIQUE

$Cl^2 [Cr^2 (AzH^3)^5]^2 (SO^4)^4, 8HO$

Lorsqu'on agite le chlorure purpuréochromique avec du carbonate d'argent et de l'eau, on obtient une solution rouge qui renferme le carbonate et du chlorure d'argent. On la sature par de l'acide sulfurique étendu, le chlorure d'argent dissous se précipite et le chlorosulfate reste en solution étendue. Par l'addition d'alcool, ce sel dépose en longs prismes rouges assez solubles dans l'eau (Jœrgensen. *Journal für prakt. Chem.*, t. XX, p. 105).

SELS XANTHOCHROMIQUES DÉCAMMONIÉS DE LA FORME $(AzO^4)^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2X^4$

D'après les formules données dans notre tableau de classification des composés chromammoniques, il est facile de voir quelle place les sels xanthochromiques occupent dans cette série.

CHLORURE XANTHOCHROMIQUE

$(AzO^4)^2[Cr^2(AzH^3)^5]^2Cl^4$

Préparation. — Pour obtenir ce composé, on prend 20 grammes de chlorure purpuréochromique auxquels on ajoute 300 grammes d'eau chaude acidulée avec une vingtaine de gouttes d'acide azotique moyennement concentré. Le tout est porté à l'ébullition rapidement et l'on ajoute ensuite quelques gouttes d'acide azotique étendu jusqu'à ce que la solution soit complète. Après refroidissement, on sépare la petite quantité de chlorure purpuréochromique qui se trouve en excès, et il reste une solution ayant la couleur jaune rouge caractérisant les sels roséochromiques décammoniés. (Les sels roséochromiques de Jœrgensen sont une modification des sels purpuréochromiques décammoniés du même auteur, et non point les sels roséochromiques ou octoammoniés de M. Fremy.)

La solution précédente est placée dans un verre de Bohême et additionnée de 40 à 50 grammes d'azotite de soude pur et de 25 grammes d'acide chlorhydrique étendu d'eau à 12 pour 100. Il se dépose bientôt du chlorure xanthochromique qui est décanté, filtré, puis essoré rapidement pour soustraire le sel à l'action décomposante d'un milieu acide. Ce précipité doit être purifié par lavage à l'eau froide d'abord, enfin à l'alcool.

On peut aussi dissoudre le précipité sur le filtre avec de l'eau chaude, et recevoir le liquide filtré dans une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque. Le chlorure xanthochromique se précipite aussitôt, on le lave à l'eau froide et à l'alcool, puis on le sèche à l'air libre.

Propriétés. — Poudre cristallisée en octaèdres jaunes. Ce sel est plus soluble dans l'eau que le chlorure roséochromique décammonié.

A la lumière diffuse et à l'ébullition, il se décompose en abandonnant du sesquioxyde de chrome. Les acides étendus en dégagent à chaud de l'acide hypoazotique. Sa solution, additionnée d'acide chlorhydrique et portée à l'ébullition, fournit du chlorure purpuréochromique décammonié.

La lessive de soude donne avec le chlorure xanthochromique une solution jaune qui, à chaud, dégage de l'ammoniaque et dépose du sesquioxyde de chrome.

IODURE XANTHOCHROMIQUE

$(AzO^4)^2 [Cr^2 (AzH^3)^5] I^4$

La préparation et les propriétés de ce sel sont identiques à celles du chlorure. Il en est de même pour le bromure.

Les autres sels xanthochromiques ont été facilement préparés. On a obtenu le nitrate par l'action du chlorure sur le salpêtre en solution concentrée.

Le sulfate se prépare en traitant le chlorure par le sulfate d'argent à l'abri de la lumière. On précipite la solution privée d'argent par l'alcool et l'on obtient une poudre jaune cristallisée.

Les chromate et bichromate xanthochromiques détonnent par la chaleur.

SELS RHODOCHROMIQUES NORMAUX DE LA FORME

$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2X^5nAq$

Chlorure rhodochromique	....	$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]Cl^5, 2HO$
Bromure —	....	$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2Br^5, 2HO$
Iodure —	....	$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2I^5, 2HO$
Azotate —	....	$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2(AzO^6)^3$
Sulfate —	....	$HO, O[Cr^2(AzH^3)^3]^2(SO^4)^5, 2HO$

Les sels rhodochromiques normaux ont été découverts et étudiés par M. Jœrgensen et nous ne faisons ici que résumer son mémoire paru dans le *Journal fur prakt. Chem.* (2), t. XXV, p. 321.

BROMURE RHODOCHROMIQUE

$HO, O [Cr^2 (AzH^3)^5]^2 Br^5, 2HO$

Préparation. — 10 grammes de sesquioxyde de chrome hydraté sont mis en dissolution dans 100 centimètres cubes d'acide bromhydrique concentré, et l'on abandonne cette solution au contact de zinc métallique, en ajoutant de temps à autre de l'acide bromhydrique, jusqu'à ce qu'elle soit devenue bleue. On la mélange ensuite avec 750 grammes d'ammoniaque concentrée et 150 grammes de bromure

d'ammonium. Le liquide est décanté, puis oxydé en le faisant traverser par un violent courant d'air. Il se dépose pendant cette opération une poudre bleue que l'on recueille et qui est traitée par un excès d'acide bromhydrique étendu. Le précipité passe du bleu au rouge et est alors transformé en bromure rhodochromique normal. On le purifie en le lavant à l'acide bromhydrique, puis à l'alcool.

Propriétés. — Le bromure rhodochromique se présente sous la forme d'une poudre cristalline rouge formée de petites aiguilles. Il perd dans l'air sec 2 équivalents d'eau. Chauffé à l'air il se transforme en oxyde chromique avec incandescence.

Il est peu soluble dans l'eau froide. Sa solution aqueuse est colorée en rouge violacé ; elle se décompose par la chaleur avec dégagement d'ammoniaque et dépôt de sesquioxyde de chrome hydraté.

Le bromure rhodochromique est insoluble dans l'acide bromhydrique dilué, le bromure d'ammonium et l'alcool. L'ébullition avec l'acide bromhydrique étendu le transforme en bromure roséochromique. A la température de 100 degrés, l'acide bromhydrique concentré le transforme en bromure bromopurpuréochromique. Il se dissout dans les alcalis à l'état de bromure rhodochromique basique.

CHLORURE RHODOCHROMIQUE

$HO, O\,[Cr^2(AzH^3)^5]^2\,Cl^5,\ 2HO$

Préparation. — On l'obtient de la même façon que le bromure en substituant l'acide chlorhydrique à l'acide bromhydrique, ou bien en traitant par l'acide chlorhydrique étendu une solution aqueuse de bromure.

Propriétés. — Ce sel cristallise en petites aiguilles cramoisies qui résistent à une température de 125 degrés, prolongée pendant vingt-quatre heures. Il est soluble dans 40 parties d'eau froide et sa solution de couleur rouge carmin présente les mêmes réactions que le bromure. Elle fournit des produits cristallisés avec les différents chlorures métalliques. Le chlorure de platine donne un précipité d'aiguilles orangées, le chlorure d'étain un précipité d'aiguilles rouge pâle.

Traité par le nitrate d'argent, le chlorure rhodochromique perd tout son chlore à l'état de chlorure d'argent; par le carbonate d'argent, il donne une solution d'un bleu violacé qui renferme du carbonate rhodochromique et qui, par addition d'alcool, laisse déposer un liquide huileux, rouge, soluble dans l'eau, et d'où l'acide nitrique précipite du nitrate rhodochromique avec dégagement d'acide carbonique. Traité par l'oxyde d'argent et l'eau, il fournit un liquide bleu, instable, qui contient de l'hydrate rhodochromique.

IODURE RHODOCHROMIQUE

$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2 I^5, 2HO$

Préparation. — On dissout à une douce chaleur du chrome métallique dans de l'acide iodhydrique de densité 1,7; on ajoute ensuite de l'iodure d'ammonium et de l'ammoniaque, puis on fait passer dans la masse un courant d'air jusqu'à formation d'un précipité bleu cristallin qu'on lave d'abord à l'ammoniaque puis à l'acide iodhydrique.

Propriétés. — L'iodure rhodochromique est d'un rouge violacé, en petits cristaux prismatiques, très peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'acide iodhydrique et dans l'alcool. Ses réactions sont les mêmes que celles du bromure et du chlorure.

AZOTATE RHODOCHROMIQUE

$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2(AzO^6)^5$

Préparation. — Une solution aqueuse de chlorure ou de bromure rhodochromique additionnée d'acide azotique étendu laisse déposer l'azotate rhodochromique qui est décanté puis lavé à l'alcool.

Propriétés. — Aiguilles d'un rose pâle, se décomposant à 100 degrés en devenant bleues; chauffées à l'air, elles deviennent incandescentes et laissent un résidu de sesquioxyde de chrome.

L'azotate rhodochromique est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'acide azotique étendu, qui le transforme partiellement à chaud en azotate roséochromique. L'acide azotique concentré, à l'ébullition, le décompose avec formation de sesquioxyde de chrome et de nitrate d'ammoniaque.

SULFATE RHODOCHROMIQUE

$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2(SO^4)^n, 2HO$

Lorsqu'on additionne d'acide sulfurique étendu et d'alcool une solution de chlorure rhodochromique, il se produit un précipité qu'on lave avec un mélange de 5 parties d'eau et 1 d'alcool acidifiée par une petite quantité d'acide sulfurique. On obtient ainsi des tables quadratiques d'un rouge carmin, très peu solubles dans l'eau, et qui présentent les mêmes réactions que les autres sels rhodochromiques.

SELS RHODOCHROMIQUES BASIQUES DE LA FORME

$HO,O[Cr^2(AzH^3)5]^2O, HO, X^4, nAq$

Les composés rhodochromiques basiques ont été découverts par M. Jœrgensen [*Journal für prakt. Chem.* (2), t. XXV, p. 341].

BROMURE RODOCHROMIQUE BASIQUE

$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2O, HO,Br^4, 2HO$

Ce sel se prépare en traitant le protobromure de chrome par le bromure d'ammonium et l'ammoniaque concentrée. La poudre cristalline bleue qui se dépose au début de la préparation du bromure rhodochromique normal est précisément le bromure rhodochromique basique.

Ce sable cristallin est lavé rapidement à l'ammoniaque, puis à l'alcool ammoniacal, enfin à l'alcool pur.

On obtient ainsi une poudre d'un bleu sombre, formée d'octaèdres groupés en croix.

Le bromure rhodochromique basique se décompose lentement à la température ordinaire, rapidement à 100 degrés, avec perte d'ammoniaque. L'acide bromhydrique étendu le transformo à froid en bromure rhodochromique normal. Il est peu soluble dans l'eau à laquelle il communique une faible réaction alcaline et une teinte bleue qui passe bientôt au rouge par suite de la formation d'un bromure érythrochromique basique. Il est complètement insoluble dans l'alcool.

CHLORO-IODURE RODOCHROMIQUE BASIQUE

$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2O,HO, Cl^2, I^2$

2 grammes de chlorure rhodochromique normal sont dissous dans 50 centimètres cubes d'ammoniaque étendue et additionnés de 6 grammes d'iodure d'ammonium en solution dans 50 centimètres cubes d'eau. Il se sépare immédiatement un précipité cristallin d'un bleu sombre ayant la composition ci-dessus. Ce composé est peu soluble dans l'eau froide et insoluble dans l'alcool.

SELS ÉRYTHROCHROMIQUES NORMAUX

M. Jœrgensen, qui a découvert ces composés, les considère comme des isomères bien définis des sels rhodochromiques normaux. Leur formule générale est donc :

$$HO.O[Cr^2(AzH^3)^5]^2X^5nAq$$

(Jœrgensen. *Journal fur prakt. Chem.*, t. XXV, p. 598).

AZOTATE ÉRYTHROCHROMIQUE

$$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2(AzO^6)^5, 2HO$$

Préparation. — On dissout 5 grammes de chlorure rhodochromique dans 50 centimètres cubes d'eau et 35 centimètres cubes d'ammoniaque étendue. La solution bleue ainsi obtenue est abandonnée à elle-même; elle devient bientôt d'un rouge foncé, et contient alors le chlorure érythrochromique basique. On ajoute en refroidissant 4 à 5 volumes d'acide nitrique dilué; il se fait un précipité cristallin d'un rouge cramoisi qu'on lave à l'acide nitrique, puis à l'alcool.

Propriétés. — Ce sel se présente sous forme de petits octaèdres. Il est instable et se décompose lentement, même en vase clos. A 100 degrés il devient vert foncé, puis noir. Chauffé à l'air, il se décompose en laissant pour résidu de l'oxyde de chrome.

L'azotate érythrochromique est assez soluble dans l'eau froide et la solution se décompose à l'ébullition avec formation de sesquioxyde de chrome hydraté. En présence de l'acide nitrique, la solution se transforme à l'ébullition en nitrate roséochromique. Le sel est insoluble dans l'acide nitrique étendu et soluble dans l'acide nitrique concentré, en fournissant une solution violette instable. L'ébullition avec l'acide chlorhydrique étendu le transforme en chlorure purpuréochromique. Il se dissout dans l'ammoniaque en formant un sel basique; il est insoluble dans l'alcool.

BROMURE ÉRYTHROCHROMIQUE

$$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2Br^5, 2HO$$

Ce composé se prépare comme le nitrate en substituant l'acide bromhydrique à l'acide nitrique.

Aiguilles cramoisies qui, chauffées vingt-quatre heures à 100 degrés, se transforment en bromure rhodochromique sans perte ni augmentation de poids.

Le nitrate d'argent lui enlève à froid tout son brome à l'état de bromure d'argent. Agité avec de l'eau et de l'oxyde d'argent, il fournit un liquide rouge, à réaction alcaline, qui renferme de l'hydrate érythrochromique, corps très instable, qui dissout l'oxyde d'argent en se transformant en chromate roséochromique.

SULFATE ÉRYTHROCHROMIQUE

$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2(SO^4)^5$

On dissout 2 grammes de bromure érythrochromique dans aussi peu d'eau que possible et l'on ajoute 20 grammes d'acide sulfurique étendu additionné d'alcool. Il se dépose des aiguilles cramoisies, presque insolubles dans l'eau.

CHLORO-IODURE ÉRYTHROCHROMIQUE

$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2 Cl, I^4, 2HO$

Précipité formé de petits prismes rouges, obtenus en ajoutant un excès d'iodure de potassium à une solution concentrée de bromure érythrochromique.

SELS ÉRYTHROCHROMIQUES BASIQUES

Ces composés ont été regardés par M. Jœrgensen comme isomères des sels rhodochromiques basiques. Leur formule générale est donc identique à celle de ces derniers corps.

BROMURE ÉRYTHROCHROMIQUE BASIQUE

$HO, O[Cr^2(AzH^3)^5]^2 O, HO, Br^4, 2HO$

Du bromure érythrochromique normal est dissous dans l'ammoniaque étendue puis additionné d'alcool. Il se dépose des lamelles brillantes de bromure érythrochromique basique, d'un rouge violacé. Ce corps est très soluble dans l'eau; il fournit une solution dans laquelle l'acide bromhydrique précipite du bromure érythrochromique.

M. Jœrgensen a aussi préparé un nitrate érythrochromique basique qui se présente en lamelles cramoisies et un dithionate érythrochromique basique formé d'aiguilles brillantes d'un rouge violacé [Jœrgensen. *Journal fur prakt. Chem.* (2), t. XXV, p. 409].

CARACTÈRES ET DOSAGE DES COMPOSÉS DU CHROME

CARACTÈRES DES SELS DE PROTOXYDE

Le chrome fournit de nombreux sels de protoxyde. Lorsque ces composés sont anhydres, ils sont blancs ; hydratés, ils sont le plus souvent colorés. En général, les solutions des sels à acides minéraux sont bleues, celles des composés organiques sont rouges.

Ces solutions ont une réaction acide, une saveur styptique et agissent comme des réducteurs énergiques. En présence de l'oxygène de l'air, elles passent immédiatement à l'état de sels de sesquioxyde de chrome.

Elles fournissent les réactions suivantes :

Potasse et soude. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif. Ce précipité ne tarde pas à décomposer l'eau, l'hydrogène se dégage et et il se produit l'oxyde de chrome Cr^3O^4, HO.

Ammoniaque. — Précipité blanc verdâtre fonçant à l'air. Un mélange d'ammoniaque et d'un sel ammoniacal donne une liqueur bleue qui rougit en s'oxydant à l'air.

Carbonates alcalins. — Dans une solution bien dépourvue d'oxygène on obtient un précipité gris clair qui devient rapidement ocreux.

Hydrogène sulfuré. — Pas de précipité.

Monosulfure de potassium. — Précipité noir contenant du soufre, insoluble dans un excès de sulfure ; on sait que ce réactif donne avec les sels chromiques un précipité de sesquioxyde hydraté.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir semblable au précédent.

Tanin. — Pas de précipité.

Succinate d'ammoniaque. — Précipité rouge de succinate de protoxyde de chrome très peu soluble dans l'eau froide.

Acide tungstique. — L'acide tungstique est transformé immédiatement en oxyde bleu de tungstène.

Phosphate de potasse. — Précipité bleu de phosphate de protoxyde de chrome devenant rapidement vert en présence de l'oxygène de l'air.

Ferrocyanure de potassium. — Précipité bleu devenant jaunâtre en présence de l'air.

Ferricyanure de potassium. — Même réaction.

Chromate neutre de potasse. — Précipité brun formé probablement de chromate de sesquioxyde de chrome. En présence d'un excès de sel de protoxyde, le précipité disparaît, et la liqueur, devenue verte, n'offre plus que le caractère des sels de sesquioxyde de chrome.

Acétate de potasse. — Précipité rouge caractéristique d'acétate de protoxyde de chrome. Cet acétate est un peu soluble dans l'eau froide qu'il colore en rouge clair et beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante. Une solution bouillante, refroidie à l'abri de l'air, abandonne le sel à l'état cristallisé. L'acétate de protoxyde de chrome est soluble dans l'alcool.

Sulfate de cuivre. — Précipité rouge d'oxydule de cuivre.

Chlorure d'or. — Dépôt d'or métallique devenant jaune par le brunissage. La précipitation du métal est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène.

CARACTÈRES DES SELS DE SESQUIOXYDE

Les composés de sesquioxyde de chrome présentent deux modifications distinctes : les sels verts et les sels violets. Nous n'avons pas à revenir ici sur cette curieuse propriété, mais nous ne devons pas oublier que quelques réactifs se comportent de manière différente avec l'une ou l'autre solution.

Les sels neutres solubles de sesquioxyde de chrome rougissent le papier de tournesol ; leurs dissolutions ne sont pas précipitées par l'ébullition, même prolongée, mais ils se décomposent par la calcination.

Les sels de sesquioxyde de chrome ont une saveur astringente, une couleur améthyste, lorsqu'ils sont cristallisés, et ils se reconnaissent aux caractères suivants.

Potasse et soude. — Précipité verdâtre, soluble dans un excès de réactif, et donnant alors une liqueur verte qui abandonne du sesquioxyde de chrome à l'ébullition.

Ammoniaque. — Précipité d'un gris verdâtre, insoluble dans un excès de réactif si le sel de chrome est vert, mais se dissolvant complètement en donnant une liqueur rougeâtre si le sel est violet.

Carbonates alcalins. — Précipité vert clair d'hydrate de sesquioxyde de chrome soluble dans un excès de réactif.

Bicarbonates alcalins. — Même réaction accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique.

Phosphate de soude. — La solution d'un sel violet fournit un précipité violacé se rassemblant rapidement. La solution d'un sel vert donne un précipité vert floconneux se formant avec lenteur.

Cyanure de potassium. — Précipité gris verdâtre.

Ferrocyanure de potassium. — Pas de précipité.

Ferricyanure de potassium. — Pas de précipité.

Chromate de potasse. — Une solution de chromate de potasse colore en jaune brun foncé une solution acide de sesquioxyde de chrome. Si l'on ajoute de l'ammoniaque, il se forme un précipité jaune brun d'hydrate de bioxyde de chrome, tandis que la liqueur qui surnage le précipité est colorée en rouge brun. Dans une solution neutre de sesquioxyde de chrome, il se forme immédiatement un précipité jaune de chromate d'oxyde de chrome.

Carbonate de baryte. — Ce sel précipite entièrement, même à froid, le sesquioxyde de chrome contenu dans les solutions vertes ou violettes. La réaction est lente et la précipitation demande un certain temps. Le précipité est verdâtre et la liqueur qui le surnage est complètement incolore.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — En présence d'une solution neutre, dégagement d'hydrogène sulfuré et précipité verdâtre d'hydrate de sesquioxyde de chrome.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité.

Acide oxalique. — Pas de précipité.

D'une façon générale, on reconnaîtra toujours le chrome dans un composé solide en le calcinant avec un mélange de carbonate et de nitrate alcalins. Il se produira du chromate neutre de potasse facilement caractérisé par les différents précipités qu'il fournit avec les sels de plomb et d'argent.

La présence de l'acide tartrique peut empêcher, en partie ou en totalité, la précipitation des sels de chrome par l'ammoniaque. Il est d'autres acides organiques qui agissent de la même façon : ainsi, en présence de l'acide oxalique et des oxalates alcalins employés en excès, l'ammoniaque ne précipite pas les sels de chrome, ou la précipitation n'a lieu que partiellement, même après une ébullition prolongée. L'oxalate double de chrome et de potasse, qui est violet, devient vert par l'addition de l'ammoniaque et ne fournit pas de précipité.

D'après M. Pisani, l'acide acétique produit dans les sels de chrome le même effet que les acides tartrique et oxalique. Dans ces conditions, il se forme évidemment des sels doubles indécomposables par les alcalis.

Au chalumeau, on reconnaît très facilement le sesquioxyde de chrome et ses combinaisons à la belle couleur vert émeraude qu'ils communiquent aux fondants. A la flamme seule du chalumeau, le sesquioxyde de chrome n'est pas modifié. Il se dissout très lentement dans le borax. Sur le fil de platine, dans la flamme extérieure, la perle est jaune lorsqu'elle est chaude et rouge foncé quand la quantité de sesquioxyde de chrome ajoutée est plus grande : après le refroidissement, elle est jaune verdâtre. Dans la flamme intérieure, la couleur de la perle est d'un beau vert.

Dans le sel de phosphore, le sesquioxyde de chrome se dissout et donne une perle claire qui, lorsqu'elle est chaude, n'est pas d'un vert aussi beau et aussi pur qu'après le refroidissement. Dans la flamme intérieure, la couleur verte paraît un peu plus foncée.

Le sesquioxyde de chrome se dissout par la soude sur le fil de platine dans la flamme extérieure et donne une perle jaune brun foncé qui devient jaune et opaque par le refroidissement. Dans la flamme intérieure, la perle est opaque et elle est verte après le refroidissement. Sur le charbon, le sesquioxyde de chrome ne peut pas être réduit par la soude.

DOSAGE DU CHROME

Dosage à l'état de sesquioxyde.

Le dosage du métal dans un sel de chrome soluble peut se faire en traitant la solution par l'ammoniaque. On obtient ainsi un hydrate de sesquioxyde de chrome qui est lavé, desséché, puis calciné dans un creuset de platine garni de son couvercle. On sait en effet qu'au moment où l'oxyde de chrome devient rouge, il se manifeste une déflagration qui peut déterminer la perte d'une petite quantité de matière. Il faut avoir soin aussi d'ajouter l'ammoniaque à la solution chaude du sel de chrome et de maintenir le tout à l'ébullition pendant environ une demi-heure. On évite ainsi une perte de chrome par solubilité de l'oxyde dans l'ammoniaque. Du reste, la précipitation n'est complète que quand le liquide est tout à fait incolore.

Le sulfhydrate d'ammoniaque précipite le sesquioxyde de chrome plus complètement que l'ammoniaque à la température ordinaire. Lorsqu'on a traité une solution d'un sel de chrome par l'ammoniaque, on peut, en ajoutant une petite quantité de sulfhydrate, séparer tout l'oxyde de chrome qui est resté dissous dans l'excès d'ammoniaque. En précipitant le chrome par ce procédé, il faut éviter l'emploi de grandes quantités de sulfhydrate. Lorsque le chrome se trouve dans une solution à l'état d'acide chromique, on peut le réduire par l'hydrogène sulfuré, et cette réduction se fait en quelques instants, même en solution alcaline, si l'on a soin de maintenir le liquide à l'ébullition ainsi que l'a conseillé M. Baubigny. Dans ce cas, le chrome est entièrement précipité à l'état de sesquioxyde.

Dosage à l'état de chromate de baryte et de chromate de plomb.

Si le chrome existe dans une solution à l'état de chromate, on peut le précipiter par un sel de baryte ou par un sel de plomb. Le chromate de baryte devra se former dans une solution neutre non alcaline, et le chromate de plomb dans une solution acidifiée par une petite quantité d'acide acétique.

Méthode de Henri Rose.

Henri Rose a conseillé pour doser le chrome dans un chromate de transformer ce sel en chromate de mercure, de calciner ce dernier composé et de peser le sesquioxyde restant.

On sait que l'on amène les combinaisons renfermant du chrome à l'état de chromate en les calcinant dans un creuset de platine avec un mélange d'azotate et de carbonate de potasse.

Il est donc facile d'appliquer la méthode de Rose à la solution ainsi obtenue, et voici de quelle façon M. Boussingault décrit le détail des opérations relatives au dosage du chrome dans les aciers chromés.

« Lorsque, par sa richesse en chrome, l'alliage n'est pas complètement attaquable par l'acide nitrique ou par l'eau régale, il faut avoir recours à l'action du bisulfate de potasse.

« 1 gramme de ferrochrome est traité par 15 grammes de bisulfate de potasse dans un grand creuset de platine. Voici comment on procède : après avoir liquéfié le sel, on le laisse refroidir jusqu'à ce qu'il soit devenu visqueux, on dépose le métal finement pulvérisé à la surface. On chauffe lentement d'abord, puis on élève ensuite la température lorsque l'effervescence a cessé, et l'on termine par une chauffe au rouge cerise pendant dix minutes. Le creuset étant refroidi, on en détache le culot, qui doit être homogène : la présence de quelques points noirs indiquerait qu'il est resté de l'alliage non attaqué ; dans ce cas, il faut prolonger l'action de la chaleur. L'attaque terminée, le culot blanc verdâtre qu'on obtient est concassé grossièrement et mis en digestion à chaud dans environ 3/4 de litre d'eau distillée, où il se dissout rapidement. On ajoute de l'ammoniaque pour précipiter l'oxyde de fer et l'oxyde de chrome.

« Le liquide, porté à l'ébullition, est maintenu à cette température pendant cinq minutes pour chasser l'excès d'ammoniaque. On verse sur un filtre sans pli ; le précipité recueilli est lavé deux ou trois fois avec de l'eau bouillante. On laisse égoutter, puis, au moyen d'une spatule, on porte les oxydes dans une capsule de platine, où on les mélange avec 8 grammes de nitre et 2 grammes de carbonate de potasse. On dessèche au bain de sable, puis l'on pose la capsule sur un bec Bunsen et l'on calcine au rouge pendant un quart d'heure.

« L'oxyde de chrome est transformé complètement en chromate de potasse ; l'oxyde de fer reste insoluble. On sépare le chromate de potasse en épuisant la matière par l'eau chaude et en jetant sur un filtre. La liqueur filtrée, rendue légè-

rement acide par une addition d'acide acétique, est portée à l'ébullition pendant quelques minutes, filtrée ensuite pour séparer l'oxyde de fer, très divisé, qui passe quelquefois à travers le filtre par suite d'un lavage prolongé. On neutralise exactement par la potasse à l'alcool, et l'on ajoute du nitrate de protoxyde de mercure. Après un repos de quelques heures, on recueille le précipité sur un filtre en papier suédois ; il est lavé à l'eau bouillante, séché et calciné dans une capsule de platine tarée. Le résidu de la calcination est formé d'oxyde de chrome d'un beau vert, dont le poids « multiplié par 0,69, donne la quantité de chrome métallique contenu dans 1 gramme d'alliage [Boussingault. *Sur la production et la constitution des aciers chromés. Ann. de ch. et de ph.*, t. XV, p. 91 (5), 1878]. »

La méthode de Rose fournit de très bons résultats à la condition cependant qu'il ne se produise pas de nitrites alcalins, l'acide nitreux en liqueur acide étant un réducteur de l'acide chromique. C'est pour éviter la formation de ces nitrites que Storer [*Proc. of the americ. Acad. of Arts and Sciences*, t. VI, p. 338, 1859] conseille l'emploi d'un mélange d'acide nitrique et de chlorate de potasse pour transformer en chromate l'oxyde de chrome ou ses composés. La transformation en acide chromique est rapide et complète.

M. Baubigny, qui vient de reprendre d'une façon complète l'étude du dosage du chrome à propos de la détermination de l'équivalent de ce corps simple, conseille vivement d'employer le procédé de Storer. « Cette méthode ne présente aucun danger d'explosion, lorsqu'on opère en vase libre, recouvert simplement d'un entonnoir renversé pour parer à quelques petites projections. Pearson recommande un acide marquant 39°B. pour dissoudre l'oxyde de chrome calciné, mais je l'ai souvent dissous avec un acide beaucoup moins fort ; et dans le cas où l'on opère sur des combinaisons solubles, le titre de l'acide a peu d'importance ; il suffit de régler la source de chaleur suivant l'état de concentration de l'acide, et il n'est jamais utile de dépasser 100 degrés. La présence de l'acide sulfurique où celle de l'acide chlorhydrique libres, en quantité appréciable, peuvent seules apporter quelques troubles, mais je n'ai pas à insister sur les pratiques élémentaires qui permettent de tourner cette difficulté plus apparente que réelle. L'addition de salpêtre la résout avec le concours de l'ébullition [H. Baubigny. *Sur l'oxydation et le dosage du sesquioxyde de chrome. Bulletin de la Soc. chim.*, t. XLI, p. 291, 1884]. »

Et plus loin M. Baubigny ajoute : « Pour la détermination du chrome après élimination des autres oxydes, j'ai préféré à tout autre procédé celui de réduction et de précipitation à chaud par le sulfhydrate d'ammoniaque, parce qu'il est possible en présence des acides sulfurique et chlorhydrique, et parce qu'on peut contrôler facilement la pureté de l'oxyde calciné. De plus, le dosage sous forme de chromate insoluble n'est pas toujours possible. Il faut, en effet, une liqueur presque neutre, non alcaline cependant, ne renfermant pas d'acide sulfurique dans le chromate de baryte. Si l'on veut appliquer la méthode de Rose, précipitation par le nitrate mercureux, la liqueur ne doit contenir ni acide chlorhydrique, ni acide sulfurique, comme dans le cas où l'on opère avec un sel de plomb. Cependant, vu l'insolubilité presque complète du chromate de plomb dans l'acide acétique faible, si l'on doit et si l'on peut opérer la précipitation du chrome à l'état de chromate, j'accorderai toujours la préférence à ce dernier composé. Pour finir, il ne me reste qu'à appeler

l'attention, dans le cas de dosage sous forme de chromate mercureux, sur ce fait qu'on doit éviter la présence des sels ammoniacaux, du nitrate par exemple, puisque l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique excluent l'emploi de cette méthode. J'ai constaté, en effet, qu'avec un excès de ce sel, on peut arriver à ne plus pouvoir précipiter trace de chrome [Baubigny. *Vide supra*, p. 500]. »

Procédé de M. Carnot.

Dans ces dernières années M. Carnot a proposé de doser le chrome à l'état de phosphate de sesquioxyde de chrome et voici comment il conseille d'opérer : « Si l'on soumet à l'ébullition une dissolution d'un sel de chrome faiblement acidifiée, à laquelle on a ajouté un phosphate alcalin et de l'acétate de soude, la totalité du chrome se dépose à l'état de phosphate.

Ce mode de précipitation réussit non seulement avec les sels verts, mais aussi avec les sels violets, chlorures ou sulfates de chrome, et avec les acétates, mais non pas avec les oxalates.

Il convient également bien pour les chromates alcalins ; mais, dans ce cas, l'action de l'acide phosphorique doit être combinée avec celle de l'hyposulfite de soude qui agit comme réducteur énergique.

La dissolution du chromate, à laquelle on a ajouté une suffisante quantité d'acide phosphorique ou de phosphate, puis de l'acétate et enfin de l'hyposulfite de soude, et que l'on a rendue légèrement acide, est soumise à l'ébullition pendant une heure environ ; elle laisse déposer tout le chrome réduit à l'état de phosphate avec un peu de soufre provenant de l'hyposulfite.

Le phosphate qui s'est précipité est un hydrate vert répondant à la formule $PhO^5, Cr^2O^3 + 6HO$, lorsqu'il a été séché à 100 degrés. Il peut être lavé avec de l'eau bouillante, dans laquelle il est à peu près insoluble, ou, mieux encore, avec des solutions chaudes d'acétate et ensuite d'azotate d'ammoniaque qui le débarrassent successivement des sels alcalins et de l'acide organique. Par calcination, il devient gris, et sa composition est alors exprimée par la formule $PhO^5Cr^2O^3$; l'oxyde de chrome y figure dans la proportion de 51,86 pour 100,

Dosage du chrome par liqueurs titrées. — Procédé Bunsen.

Enfin, on peut aussi doser le chrome au moyen de liqueurs titrées. Pour déterminer la quantité d'acide chromique que renferme un chromate, Bunsen conseille la méthode volumétrique suivante. Lorsqu'on fait bouillir une solution d'acide chromique avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se dégage du chlore : 2 équivalents d'acide chromique produisent 3 équivalents de chlore.

$$2CrO^3 + 6HCl = Cr^2Cl^3 + 6HO + 3Cl.$$

Le chlore est recueilli dans une solution d'iodure de potassium où il met en liberté une quantité équivalente d'iode. Cette solution est alors traitée par un

volume connu de liqueur titrée d'acide sulfureux jusqu'à décoloration complète. On ajoute ensuite une petite quantité d'empois d'amidon et l'on dose l'excès d'acide sulfureux à l'aide d'une liqueur titrée d'iode.

La différence entre le volume de l'acide sulfureux ajouté et celui que l'on a dosé ensuite par l'iode donne le volume de la dissolution titrée d'acide sulfureux qui est intervenu dans la première réaction. On en déduit le poids de l'iode qui avait été mis en liberté par le chlore et par suite le poids de celui-ci.

Procédé de M. Streng.

Les composés renfermant du chrome étant amenés à l'état de chromate de potasse et additionnés d'acide chlorhydrique peuvent être dosés rapidement, au moyen d'une solution titrée de protochlorure d'étain d'après la méthode de M. Streng.

Pour reconnaître la fin de la réaction, on a ajouté préalablement à la liqueur à essayer de l'iodure de potassium et de l'empois d'amidon. Dès qu'il y a un excès de bichromate, de l'iode est mis en liberté, et l'on voit apparaître une coloration bleue. C'est donc une méthode directe.

La solution de chlorure d'étain est titrée au préalable avec une solution type de bichromate de potasse. Ce corps s'obtient facilement pur ; il cristallise à l'état anhydre et on peut le fondre pour le débarrasser de son humidité.

Comme 1 équivalent de bichromate de potasse peut céder en présence de l'acide chlorhydrique 6 équivalents d'oxygène, on prend seulement 4gr,916 de bichromate que l'on dissout dans l'eau, de manière à obtenir une liqueur occupant 1 litre et susceptible de dégager 1/10 d'équivalent d'oxygène.

La solution de protochlorure d'étain se prépare en dissolvant directement l'étain dans l'acide chlorhydrique en excès. On détermine son titre à l'aide du bichromate de potasse au moment de l'utiliser, parce que le protochlorure d'étain s'oxyde peu à peu à l'air. On s'y prend de telle façon que les volumes des solutions de protochlorure et de bichromate qui peuvent réagir l'une sur l'autre d'une façon complète, occupent des volumes sensiblement égaux. Lorsque le protochlorure est convenablement étendu, il ne faut plus y ajouter d'eau, parce que l'air existant en solution dans cette eau oxyderait une partie du protochlorure et diminuerait son titre.

Procédé de MM. F. Jean et H. Pellet.

M. Ferd. Jean et H. Pellet ont donné pour doser l'acide chromique en combinaison et titrer le fer chromé une méthode fondée sur l'emploi de l'eau de baryte et de l'acide sulfurique titré. Nous reproduisons ici le détail de ce procédé, parce que nous estimons qu'il peut rendre de réels services chaque fois que l'on aura à doser dans l'industrie un grand nombre d'échantillons de chromates ou de fer chromé [F. Jean et Pellet. *Dosage du chrome par les liqueurs titrées. Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 200].

« Théorie du procédé. — Si à une solution neutre de chromate alcalin, on ajoute de l'eau de baryte, il se forme :

1° Du chromate de baryte insoluble, l'alcali primitivement combiné à l'acide chromique devient libre ;

2° En précipitant l'excès de baryte par l'acide carbonique, faisant bouillir pour insolubiliser le carbonate de baryte et filtrant, la liqueur contient, à l'état de carbonate, tout l'alcali qui était combiné à l'acide chromique ;

3° De la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour saturer l'alcali, mis en liberté par la baryte, on peut déduire l'acide chromique correspondant.

Pratique du procédé. — La théorie que nous venons d'indiquer est applicable au dosage du chrome dans un grand nombre de cas.

Les solutions sur lesquelles on veut opérer doivent être exemptes d'acides précipitant par la baryte ou de sels dont la base donne, avec l'acide carbonique, un précipité. Nous prendrons comme exemple le titrage d'un fer chromé.

Le minerai est réduit en poudre et porphyrisé, puis séché. On projette 1 gramme de la matière dans une capsule en argent contenant 12 à 15 grammes de soude pure fondue. On chauffe au rouge pendant 15 à 20 minutes. Lorsque le minerai a été suffisamment pulvérisé, l'attaque est complète dès la première opération. On traite par l'eau, qui laisse un résidu composé spécialement d'oxyde de fer.

Si l'attaque du minerai n'était pas complète, on dissoudrait la partie insoluble de l'acide chlorhydrique, pour séparer l'oxyde de fer du fer chromé non attaqué, et l'on opérerait une seconde fusion du résidu avec 2 ou 3 grammes de soude pure.

Toutes les eaux contenant le chromate alcalin sont réunies et évaporées de manière à former un volume de 440 centimètres cubes. On neutralise, en grande partie, le liquide avec quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et pur, on laisse une légère alcalinité, ce qu'on reconnaît à la couleur jaune citron que possède la liqueur, on complète alors le volume de 500 centimètres cubes et l'on filtre s'il y a lieu.

Prendre 250 centimètres cubes du liquide filtré, et saturer alors exactement par de l'acide chlorhydrique étendu (50 à 60 grammes par litre). Pour arriver facilement à ce point de neutralisation, on peut opérer suivant une des méthodes ci-après :

1° Mettre dans les 250 centimètres cubes quelques gouttes de tournesol et saturer à l'ébullition avec l'acide chlorhydrique dilué ;

2° On peut aussi verser l'acide jusqu'à ce qu'une goutte du liquide essayé sur un papier de tournesol ou de curcuma indique la neutralité exacte.

A la liqueur neutre, on ajoute 50 centimètres cubes d'une solution de baryte pure, puis de l'eau de Seltz ; on fait bouillir 1/4 d'heure pour chasser l'excès d'acide carbonique. Lorsque la solution est refroidie, on y ajoute de l'eau, de façon à former un volume de 500 centimètres cubes, puis l'on filtre, et sur 200 centimètres cubes du liquide clair on dose le carbonate alcalin à l'aide de l'acide sulfurique titré.

L'acide sulfurique peut avoir un titre quelconque ; cependant, pour faciliter les calculs, nous avons fait usage des liqueurs suivantes :

1° Solution acide contenant 12gr,58 de SO^3HO par litre.

100 centimètres cubes de cet acide correspondant à 0gr,25 de CrO^3KO.

Si nous supposons que dans l'exemple ci-dessus on ait employé 11cc,8 d'acide titré, on aurait le calcul suivant :

a) 10^{cc} SO^3HO titrée. . . . . = $0^g,25$ CrO^3KO
$11^{cc},8$. . . . . X = $0^g,295$ CrO^3KO
b) Si 250^{cc} liquide alcalin. . . . . = $0^g,295$ CrO^3KO
550^{cc}. . . . . = X = $0^g,590$ CrO^3KO
c) Si 250^{cc} de la liqueur chromatée = $0^g,590$ CrO^3KO
550^{cc} (ou 1 gramme du minerai) = 1,18.

100 grammes de minerai essayé, fourniront donc 118 pour 100 de chromate de potasse.

Nous ferons remarquer que la concentration de l'acide que nous venons d'indiquer est telle que le nombre de centimètres cubes de solution acide employée donne tout de suite la proportion de chromate de potasse.

2° Solution acide contenant 16 pour 100 d'acide sulfurique.

L'acide préparé dans cette proportion est tel que le nombre de centimètres cubes d'acide employé, pour les volumes que nous avons indiqués, correspond à la proportion de sesquioxyde de chrome contenu dans 100 grammes de minerai; mais, comme la sensibilité du procédé pourrait être diminuée par l'emploi d'un acide trop concentré, nous préférons le préparer à raison de 8 grammes par litre.

En opérant dans les conditions ci-dessus mentionnées, le chiffre trouvé sur la burette divisée par 2 donne le poids pour 100 du sesquioxyde de chrome contenu dans la matière normale.

Pour simplifier les calculs, nous employons deux coefficients :

Sesquioxyde de chrome × 2,545 = chromate de potasse;
Chromate de potasse × 0,5928 = sesquioxyde de chrome.

Remarques. — 1° Le volume de chromate de baryte et de carbonate de baryte est très faible, nous nous sommes assuré qu'il n'y avait pas lieu d'en tenir compte;

2° La soude et l'acide chlorhydrique doivent être exempts d'acide sulfurique, d'acide phosphorique et de sels de chaux. »

3° L'addition de l'acide sulfurique ne doit produire aucun louche; si cela avait lieu, l'essai serait à recommencer, car l'ébullition n'aurait pas été assez prolongée pour rendre insoluble tout le carbonate de baryte;

4° La baryte pouvant contenir une certaine quantité d'alcalis, on doit s'assurer de la pureté de cette base avant d'en faire usage et, au besoin, établir la correction à faire pour un certain nombre d'eau de baryte.

Les essais que nous avons faits pour étudier ce procédé de titrage du chrome nous ont donné de bons résultats : sur 39,28 de chrome à l'état de sesquioxyde, nous en avons retrouvé 38,89, et sur 0,346 de bichromate de potasse, 0,343.

Ce procédé est applicable à l'essai des chromates insolubles, lorsqu'ils sont décomposables par la fusion avec les carbonates alcalins. Le chromate de plomb n'étant pas nettement décomposé en carbonate de plomb et en chromate alcalin, et la liqueur alcaline tenant toujours du plomb en solution, notre procédé ne convient pas pour l'essai de ce sel. »

Nous n'avons pas à donner dans cet article les procédés de séparation du chrome des autres métaux. Ces questions seront examinées dans le tome IV de l'*Encyclopédie* qui traite spécialement de l'analyse chimique.

ERRATA

1° Page 214, ligne 39, dernière formule, lire :

$$2(CrO^2Cl) + 2(H^2Cl^2) = Cr^2Cl^3 + 4HO + 5Cl.$$

2° C'est par erreur que nous avons indiqué pages 213, 238 et 239 que le chlore en présence de l'acide chromique fournissait de l'acide chlorochromique.

Lorsque le chlore est bien sec et qu'il ne renferme pas de gaz acide chlorhydrique, son action est nulle sur l'acide chromique pur. Tout ce que nous disons de l'action du chlore sur l'acide chromique doit donc être reporté à l'action de l'acide chlorhydrique. Les expériences faites sur ce sujet ont été publiées aux *Comptes rendus* de l'Académie des sciences, t. XCVIII, p. 1581, 1884.

H. Moissan.

BIBLIOGRAPHIE

Nous donnons ici une double bibliographie du chrome. Nous avons classé tout d'abord les mémoires suivant la date de leur publication, en distribuant les ouvrages d'une même année par ordre alphabétique de nom d'auteur.

Nous avons ensuite donné une bibliographie par ordre alphabétique, espérant que, malgré l'ennui d'une répétition, cette manière de présenter l'historique d'une question faciliterait et simplifierait les recherches.

Autant qu'il nous a été possible, nous avons cité les mémoires originaux, n'indiquant les extraits ou les résumés des journaux que si cette première source nous faisait défaut.

1798.

Vauquelin. Sur une nouvelle substance métallique contenue dans le plomb rouge de Sibérie et qu'on propose d'appeler chrome à cause de la propriété qu'il a de colorer les combinaisons où il entre. *Ann. de ch.* [1], XXV, 21. *Lu à la première classe de l'Institut national, le 11 brumaire an VI* (1797).

— Second mémoire sur le métal contenu dans le plomb rouge de Sibérie. *Ann. de ch.* [1], XXV, 194.

1799.

Gmelin. Préparation du chrome métallique. *Ann. de Crell.*, 4e cah., et *Ann. de ch.* [1], XXXI, 275, 1800.

Mussin-Puschin. Sur la mine de plomb rouge de Sibérie. *Ann. de ch.* [1], XXXII, 67, et *Chem. Ann. von Crell.*, 1798.

Tassaert. Chromate de fer de la bastide de la Carrade. *Ann. de ch.* [1], XXXI, 220.

Trommsdorff. Le chrome existe dans quelques fossiles d'Allemagne. *Ann. de ch.* [1], XXXII, 318.

1804.

Godon. Observations pour servir à l'histoire du chrome. Rapport à l'Institut sur un mémoire de M. Godin qui a ce titre. *Ann. de ch.* [1], LIII, 222.

1806.

Laugier. Sur l'existence du chrome dans les pierres météoriques. *Ann. de ch.* [1], LVIII, 261.

1809.

Vauquelin. Sur la meilleure méthode pour décomposer le chromate de fer, obtenir l'oxyde de chrome, préparer l'acide chromique, et sur quelques combinaisons de ce dernier. *Ann. de ch.* [1], LXX, 70.

1811.

Laugier. Du chromate de fer des montagnes ouraliennes en Sibérie. *Ann. de ch.* [1], LXXVIII, 170.

1817.

Laugier. Présence du chrome dans le fer de Sibérie. Expériences propres à confirmer l'opinion émise par des naturalistes sur l'identité d'origine entre le fer de Sibérie et les aérolithes. *Ann. de ch. et de ph.* [2], IV, 363.

1820.

Lassaigne. Note sur la combinaison du chrome avec le soufre, et nouveau procédé pour préparer son oxyde. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XIV, 299.
— De l'application du chromate de plomb sur la soie, la laine, le lin et le coton. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XV, 76.

1821.

Berthier. Sur l'application du chromate de plomb sur les étoffes. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XVI, 442.
— Des alliages du chrome avec le fer et avec l'acier. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XVII, 55.
Gay-Lussac. Sur la combinaison de l'acide chromique avec l'acide sulfurique, et sur la conversion de l'alcool en éther sulfurique par un procédé nouveau. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XVI, 102.
Grouvelle. Sur quelques composés du chrome et sur plusieurs combinaisons dans lesquelles un des éléments n'entre que pour une très petite portion. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XVII, 349.

1831.

Liebig. Sur l'extraction du chrome métallique. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XLVII, 110.
— Sur la préparation du chrome métallique. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XLVIII, 297.

1836.

Malaguti. Sur le pink-color fabriqué par les Anglais et sur une coloration extraordinaire de l'acide stannique par l'oxyde de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [2], LXI, 433.
Regnault (V.). Action de la vapeur d'eau sur le chrome et le sulfure de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [2], LXII, 357 et 381.
Rose (H.). Des combinaisons du chrome avec le fluor et le chlore. *Ann. de ch. et de ph.* [2], LXI, 94.

1837.

Walter. Sur le bichromate de perchlorure de chrome (Acide chlorochromique). *Ann. de ch. et de ph.* [2], LXVI, 387, et *Comptes rendus*, V, 753.

1843.

Lœvel. Recherches sur le chrome et ses combinaisons. *Comptes rendus*, XVI, 842.
Malaguti et Sarzeau. Action de l'ammoniaque liquide sur plusieurs chromates du groupe magnésien. *Ann. de ch. et de ph.* [3], IX, 431, et *Comptes rendus*, XVII, 977.
Malaguti. Recherches sur de nouveaux acides organiques contenant du chrome. *Comptes rendus*, XVI, 456.

1844.

Fremy. Recherches sur les acides métalliques (Oxyde de chrome). *Ann. de ch. et de ph.* [3], XII, 457.

Kopp. Note sur le sulfate chromique. *Comptes rendus*, XVIII, 1156.

Péligot. Recherches sur le chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XII, 528, et *Comptes rendus*, XIX, 734.

— Sur un nouvel oxyde de chrome. *Comptes rendus*, XIX, 609.

1845.

Barreswil. Sur l'insolubilité du sesquichlorure de chrome. *Comptes rendus*, XX, 1366.

Lœvel. Observations sur quelques sels de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XIV, 244, et *Comptes rendus*, XX, 1364.

— Note sur les chloruros de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XV, 47, et *Comptes rendus*, XX, 1191.

Péligot. Sur la composition du sesquichlorure de chrome. *Ann. de ch. et ph.* [3], XIV, 239, et *Comptes rendus*, XX, 1187.

Pelouze. Note sur le sesquichlorure de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XIV, 247, et *Comptes rendus*, XX, 1323.

1846.

Barreswil. Mémoire sur un nouveau composé oxygéné du chrome. *Comptes rendus*, XXIII, 611.

Millon. Recherches sur le mercure et les constitutions salines. (Chromate de bioxyde de mercure). *Ann. de ch. et de ph.* [3], XVIII, 364, et *Comptes rendus*, XXXIX, 742.

Péligot. Sur les chlorures de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XVI, 294.

1847.

Barreswil (Ch.). Mémoire sur un nouveau composé oxygéné du chrome. *Ann. de ch et de ph.* [3], XX, 364, et *Comptes rendus*, XVI, 1085.

Jacquelain. Etudes sur la réaction de l'acide sulfurique sur le bichromate de potasse. Étude sur l'alun de chrome. *Comptes rendus*, XXIV, 439.

— Analyse du sesquichlorure de chrome pur, détermination de l'équivalent du chrome; étude et discussion des propriétés du sesquichlorure de chrome pur. *Comptes rendus*, XXIV, 679.

— Procédé de fabrication économique du bichromate de potasse, des chromates de plomb et du bichromate de chaux. *Comptes rendus*, XXV, 504.

1848.

Fremy. Recherches sur les hydrates (Hydrate de chrome). *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXIII, 385.

1850.

Lefort. Recherches sur le chrome. *Comptes rendus*, XXX, 146.

1851.

Alveiro-Reynoso. Oxydation du sesquichlorure de chrome par le permanganate de potasse. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXIII, 324.

Bécourt et Chevalier. Sur les accidents qui attaquent les ouvriers employés à la préparation du chromate de potasse. *Comptes rendus*, XXXIII, 374.

Ebelmen. Chromites de manganèse et de zinc. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXIII, 44 et 45.

PELOUZE. Observations sur la chaux et sur deux nouvelles combinaisons de cette base avec les sesquioxydes de fer et de chrome (Préparation et composition du chromite de chaux.) *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXIII, 9.

1853.

SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.). Séparation du chrome d'avec l'alumine et ses isomorphes. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXVIII, 18.

1854.

BUNSEN. Méthode volumétrique (Dosage de l'acide chromique). *Ann. der Chem. und Phar.*, X, 265, et *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLI, 346.

— Préparation du chrome métallique par l'électrolyse du sesquichlorure. *Pogg. Ann.*, XCI, 619. et *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLI, 354.

LOEWEL (H.). Sur l'action que le zinc et le fer exercent sur les dissolutions des sels de sesquioxyde de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XL, 42.

1855.

LOEWEL. Phénomènes de sursaturation que présente l'alun de chrome; ses modifications, cristallisable et incristallisable, et sa stabilité. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLIV, 313.

LOTZ. Tungstate de chrome. *Ann. der Chem. und Phar.*, nouvelle série, XV, 257, et *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLIII, 250.

1856.

CHANCEL. Sur quelques réactions nouvelles de l'oxyde de chrome. *Comptes rendus*, XLIII, 927.

SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.). Mémoire sur la production des températures très élevées (Chrome). *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLVI, 182.

LANGLOIS. Nouvelles expériences relatives à l'action de l'acide carbonique sur le sesquioxyde de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLVIII, 507.

1857.

SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.). Méthodes générales de préparation des corps simples et en particulier du chrome et du manganèse. *Comptes rendus*, XLIV, 673.

— Sesquifluorure de chrome; préparation, propriétés. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLIX, 79.

DROEGE. Sur un chromate de cuivre cristallisé. *Ann. der Chem. und Phar.*, CI, 39, et *Ann. de ch. et de ph.* [3], L, 484.

FREMY. Sur les propriétés du chrome, et en général sur les métaux de la famille du fer. *Comptes rendus*, XLIV, 632.

MALAGUTI. Décomposition, par le carbonate de soude, des chromates de baryte et d'argent. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LI, 336.

PISANI. Sur quelques réactions des sels de chrome, de nickel et de cobalt. *Comptes rendus*, XLV, 349.

1858.

FREMY. Recherches sur les sels de chrome. *Comptes rendus*, XLVII, 883.

LANDOIS. Gisement de minerais de chrome et de cobalt en Vendée. *Comptes rendus*, XLVII, 27.

VERDET. Pouvoir rotatoire magnétique des combinaisons chromées. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LII, 154.

WOEHLER. Note sur une combinaison cristallisée du chrome et d'aluminium. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LIII, 418.

1859.

BÉCHAMP. Sur quelques phénomènes de statique chimique (Combinaisons du sesquichlorure de chrome avec les hydrates de chrome et de fer). *Ann. de ch. et de ph.* [3], LVI, 308.
— Sur quelques oxychlorures nouveaux (Sesquichlorure de fer oxychromique). *Ann. de ch. et de ph.* [3], LVII, 296.
SALVÉTAT. Sur un nouvel oxyde de chrome hydraté. *Comptes rendus*, XLVIII, 295.
STORER. Sur le sesquioxyde de chrome. *Proc. of the Amer. Acad. of arts and Sciences.*
WOEHLER. Observations sur le chrome (Préparation du chrome, oxyde magnétique). *Ann. de ch. et de ph.* [3], LVI, 501.

1860.

BUFF. Sur l'électrolyse du bichromate de potasse. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LIX, 125.

1861.

PERSOZ. Études des oxydes salins et en particulier de ceux auxquels donne naissance l'oxyde chromique en s'unissant aux oxydes électro-positifs. *Comptes rendus*, LIII, 69.
PHIPSON. Note sur un nouveau sulfure de chrome. *Comptes rendus*, LIII, 577.
POITEVIN. Action de la lumière sur la gélatine bichromatée. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LXII, 192.
SCHIFF (H.) Préparations du chromate de sesquioxyde de chrome. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXX, 207.

1862.

CLÈVE. Sur les sels chromammoniques. *Journal für prakt. Chem.*, LXXXVI, 47.
GRAHAM. Oxyde de chrome soluble obtenu par la dialyse. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LXV, 184.
SCHIFF (H.). Sur les combinaisons polyacides de la chimie inorganique (Sulfate basique, benzoate de chrome). *Ann. de ch. et de ph.* [3], LXVI, 129 et 141.

1863.

GRANDEAU. Sur la présence du rubidium et du cœsium dans les eaux naturelles, les minéraux et les végétaux (Chromate de rubidium). *Ann. de ch. et de ph.* [3], LXVII, 227.

1864.

STRENG. Sur le bichromate de fluorure de potassium. *Ann. der Chem. und Phar.*, XXXIX, 225, et *Bull. de la Soc. chim.*, I, 348.

1865.

DULLO. Sur la préparation du jaune de chrome. *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, IV, 409.
PELOUZE. Aventurine à base de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [4], VI, 465, et *Comptes rendus*, LXI, 615.
RUBE. Sur le dosage volumétrique des chromates. *Journal für prakt. Chem.*, XCV, 53, 1865, n° 9, et *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, IV, 361.
SCHEURER-KESTNER. Sur le vert Guignet. *Bull. de la Soc. chim.* III, 25 et 805.
TERREIL. Procédé pour constater des traces de chrome dans les fers, les fontes, les aciers et les minerais. *Bull. de la Soc. chim.*, III, 30.
WILLM. Recherches sur le thallium (Chromate de thallium; chromate neutre, bichromate, trichromate). *Ann. de ch. et de ph.* [4], V, 59.

1866.

Berthelot. Réaction du sulfate de protoxyde de chrome sur l'acétylène. *Bull. de la Soc. chim.*, V, 182.

Kletzniski. Préparation du chromate neutre de potasse, exempt de chlorure. *Dingler's polyt. Journal*, CLXXX, 407, et *Bull. de la Soc. chim.*, VI, 427.

1867.

Guardabani. Application du chromate de mercure à la photographie. *Bull. de la Soc. chim.*, VIII, 465.

1868.

Meyer. Sur les chromates d'indium. *Zeitsch. für Chem.*, IV, 429.
Schutzenberger. Sur un nouvel acétate de chrome. *Comptes rendus*, LXVI, 814.

1869.

Biéler. Sur un chromate de zinc ammoniacal. *Ann. der Chem. und Phar.*, CLI, 223, et *Bull. de la Soc. chim.*, XIII, 133.

Clouet. Méthode d'analyse des chromites de fer, leur formation artificielle; remarques sur leur composition. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XVI, 90, 93, 99, 100.

Freese. Recherches sur les chromates. *Deutsche chem. Gesell.*, II, 476 n° 15, et *Bull. de la Soc. chim.*, XIII, 331.

Langlilin. Préparation du chrome métallique. *Sill. Amer. Journal*, juillet 1868. *Zeitsch. für Chem.*, nouvelle série, V, 115, et *Bull. de la Soc. chim.*, XII, 235.

Pearsan. Dosage du chrome à l'état de chromate de baryum. *Sill. Amer. Journal* [2], XLVIII, 198, et *Bull. de la Soc. chim.*, XIII, 336.

Péligot. Sur la composition des fers chromés. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XVI, 100.

Philippona et **Pruessen**. Sur des chromates basiques de zinc. *Ann. der Chem. und Phar.*, CXLIX, 92, et *Bull. de la Soc. chim.*, XII, 132.

Schoenn. Oxyde de chrome et de fer chromé. *Zeitsch. für analyt. Chem.*, VIII, 380 et *Bull. de la Soc. chim.*, XIV, 47.

Thalen. Longueurs d'onde des raies brillantes du chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XVIII, 233.

Tharpe. Sur la densité et le point d'ébullition de l'anhydride chlorochromique. *Ann. der Chem. und Phar.*, CXLIX, 161, et *Bull. de la Soc. chim.*, XII, 236.

1870.

Bludget-Brittron. Dosage rapide du chrome et du fer dans les fers chromés. *Chem. news*, XXI, 266, et *Bull. de la Soc. chim.*, XIV, 345.

Freese. Recherches sur les chromates. *Pogg. Ann.*, CXL, 242, et *Bull. de la Soc. chim.*, XIV, 200.

Popp. Sur le chromate de chrome. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLVI, 190.

1871.

Darmstadter. Nitrodichromate et nitrotrichromate de potassium. *Deutsche chem. Gesell.*, IV, 117.

Guyot. Sur l'iodochromate de potasse. *Comptes rendus*, LXXIII, 46.

Heintze (J.). Sur quelques combinaisons du chrome. *Journal für prakt. Chem.*, nouvelle série, IV, 58, et 212, n°s 12 et 13, et *Bull. de la Soc. chim.*, XV-XVI.

Thorpe (E.). Sur un oxychlorure de chrome décrit par Zettnow. *Pogg. Ann.*, CXLIV, 329, n° 10, et *Bull. de la Soc. chim.*, XV-XVI, 251.

Zettnow (E.). Préparation et densité de l'acide chromique. *Pogg. Ann.* CXLIII, 468 et 474, n° 7, et *Bull. de la Soc. chim.*, XV-XVI, 250.
— Préparation du chrome cristallisé. *Pogg. Ann.*, CXLIII, 477, n° 7, et *Bull. de la Soc. chim.*, XV-XVI, 251.

1872.

Atterberg. Chromate de molybdène bromé. *Bull. de la Soc. chim.*, XVIII, 21.
Clark. Sur le dosage du chrome dans le fer chromé. *Chem. news*, XXIV, 304, et *Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 37.
Clève et Hoeglund. Chromate d'yttrium. *Bull. de la Soc. chim.*, XVIII, 290.
Coppet (de). Points de congélation des solutions aqueuses du chromate de potasse. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XXV, 536.
Franz. Densités des solutions d'alun de chrome. *Journal für prakt. Chem.* [2], V. 274.
Michaelis. Chromate acide de potassium, action du chlorure de phosphore. *Journal für prakt. Chem.*, nouvelle série, IV, 449, et *Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 205.
Mohr. Action de l'acide carbonique sur le chromate neutre de potasse. *Zeitsch. für analyt. Chem.*, 278.
Rosenstiehl. Action du bichromate de potasse sur l'aniline et la toluidine. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XXVI, 246.
Tamm. Sur le dosage du chrome dans le fer chromé. *Chem. news*, XXIV, 305, et *Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 37.
Tommasi. Sur une combinaison de bioxyde de chrome et de bichromate de potasse, dichromate kalichromique. *Comptes rendus*, LXXIV, 987, et *Soc. ch.* XVII, 396.
Zettnow. Sur le chromate de baryte. *Pogg. Ann.*, CXLV, 167, et *Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 208.

1873.

Atterberg. Chromate de glucinium. *Bull. de la Soc. chim.*, XIX, 498.
Corbille et Stephenson. Fabrication du chromate de potasse ou de soude. *Bull. de la Soc. chim.* XIX, 575.
Duvilliers. Action de l'acide nitrique sur le chromate de plomb, et dosage du sulfate de plomb contenu dans les chromates de plomb. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XXX, 204 et 212, et *Comptes rendus*, LXXVI, 1352.
Guétat aîné. Utilisation et régénération des bains de chromate ayant servi à la teinture ou à l'impression. *Bull. de la Soc. chim.*, XIX, 573.
Kletznisky. Sur la siderine ou chromate ferrique basique. *Phar. Central.*, XIII, 339, et *Bull. de la Soc. chim.*, XIX, 182.
Lielegg. Préparation de l'alun de chrome. *Dingler's polyt. Journal*, CCVII, 521, et *Bull. de la Soc. chim.*, XX, 79.
Schmidt. Sur le chromate de nickel. *Ann. der Chem. und Phar.*, CLXVI, 19.
Wolcott-Gibbs. Dosage du chrome et sa séparation de l'urane. *Sill. Amer. Journal* [3], V, 110, et *Bull. de la Soc. chim.*, XX, 175.

1874.

Guyard (A.). Présence de l'acide chromique dans les nitres du Pérou. *Bull. de la Soc. chim.*, XXII, 60.
Hintz. Sur le dioxyde de chrome. *Ann. der Chem. und Phar.*, CLXIX, 367, et *Bull. de la Soc. chim.*, XXI, 180.
Jacquemin (E.). De la combinaison directe de l'acide chromique avec la laine et la soie, et de ses applications à la teinture et à l'analyse des vins. *Comptes rendus*, LXXIX, 523.
Mac-Yvor. Action de l'iode sur l'anhydride chlorochromique. *Chem. news*, XXVIII, 138, et *Bull. de la Soc. chim.*, XXI, 176.

1875.

Etard. Sur quelques réactions des sels de chrome. *Comptes rendus*, LXXX, 1306.

Prinvault. Rouge de chrome ou rouge de Perse préparé par voie humide. *Bull. de la Soc. ind. de Rouen*, 1875, 518, et *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, XXVI, 232.

1877.

Ditte (A.). Séparation du fer du chrome et de l'uranium. *Ann. de ch. et de ph.* [5], XII 155, *Comptes rendus*, LXXXV, 281.

Ditmar. Essais des minorais de chrome. *Iron*, 1876, 131, et *Soc. ch.*, XXVII, 474.

Etard (A.). Action de l'acide chlorochromique sur les matières organiques. *Comptes rendus*, LXXXIV, 127, *Soc. ch.*, XXVII, 249.

— Formation des quinones au moyen de l'acide chlorochromique. *Comptes rendus*, LXXXIV, 591.

— Sur los sels do sesquioxyde do chrome. *Comptes rendus*, LXXXIV, 1089.

— Recherches sur les chromates. *Comptes rendus*, LXXXV, 442, *Soc ch.*, XXX, 246.

— Sulfate de chrome correspondant au sulfate d'alumine à 18 molécules d'eau. *Soc. ch.*, XXVII, 482.

Fairley (T.). Recherches sur les peroxydes (Acide perchromique). *Chem. news*, XXXIII, 237, et *Soc. ch.*, XXVII, 111.

Gebben. Sur une réaction générale permettant d'obtenir des composés analogues au fer chromé. *Soc. ch.*, XXVII, 435.

Haller (A.). Action de l'acide chlorochromique sur l'anthracène. *Comptes rendus*, LXXXIV, 558 et 705.

Jean (F.) et Pellet (H.). Dosage du chrome par los liqueurs titrées. *Soc. ch.*, XXVII, 200.

Kaysen. Sur l'attaque du fer chromé. *Zeitschr. für analyt. Chem*, XVI, 187, et *Soc. ch.*, XXVIII, 137.

Mohr (F.). Sur quelques décompositions d'apparence anormalo, produites par l'acide carbonique. (Chromate neutre de potassium). *Liebig's Ann. der Chem.*, CLXXXV, 286, et *Soc. ch.*, XXVIII, 257.

Muir (P). Sur les chromates de bismuth. *Journal chem. Soc.*, I, 24 et 645.

Nilson (L. F.). Sur quelques chloroplatinates. *Ofversigt of K. Sr. Vetensk. Akad. Forhandlinguar*, 1876, nº 7, et *Soc. ch.*, XXVII, 208.

— Sur les chloroplatinites. *Ofversigt of K. Sr. Vetensk. Akad. Forhandlinguar*, 1876, nº 7, 11, et *Soc. ch.*, XXVII, 210.

— Sur les platinonitrites (Diplatinonitrite de chromo). *Ofversigt of K. Sr. Vetensk. Akad. Forhandlinguar*, 1876, nº 7, 23, et *Soc. ch.*, XXVII, 246.

Sergius-Kern. De l'action du magnésium sur quelques sels métalliques (Sur les chromates). *Chem. news*, XXXIII, 236, et *Soc. ch.*, XXVII, 5.

Storck et de Coninck. Jaunes au chromate de plomb par vaporisation, obtenus au moyen du chlorate de chaux. *Monit. de la teint.*, 1877, 30. Extrait du *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, et *Soc. ch.*, XXVIII, 92.

Terreil (A.). Des métaux qui accompagnent le fer. *Soc. ch.*, XXVII, 350.

1878.

Bong (G.). Sur un bleu au chrome. *Soc. ch.*, XXIX, 201.

Boussingault. Sur la production, la constitution et les propriétés des aciers chromés. *Ann. de ch. et de ph.* [5], XV, 91, *Comptes rendus*, LXXXVII, 1303, et *Bull. de la Soc. ch.*, XXXII, 667.

Ditte (A.). Note sur la séparation du chrome et de l'uranium. *Comptes rendus*, LXXXV, 281, et *Soc. ch.*, XXX, 414.

Dupuy (A.). Sur les propriétés réductives du chlorure chromeux. *Soc. ch.*, XXX, 569, et *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, XLVIII, 958.

Etard (A.). Sulfate de sesquioxyde de chrome et d'alumine. *Comptes rendus*, LXXXV, 1399.

Grawitz (S.). Action des sels de chrome sur les sels d'aniline en présence des chlorates. *Comptes rendus*, LXXXVII, 844.

Haller (A.). Action de l'acide chlorochromique sur l'anthracène. *Comptes rendus*, LXXXIV, 558, et *Soc. ch.*, XXIX, 65.

Morges (F.). Recherches thermiques sur les chromates. *Comptes rendus*, LXXXVI, 1443.

Morges (F.). Recherches thermiques sur les chromates. *Comptes rendus*, LXXXVII, 15.
Rosenfield. Sur la préparation du chromate basique de plomb. *Journal für prakt. Chem.* (2), XV, 259.
Witz (G.). Inertie des dérivés du chrome, comparée à l'action du vanadium sur les sels d'aniline en présence des chlorates dans l'impression en noir d'aniline. *Comptes rendus*, LXXXVII, 1087.

1879.

Bourgeois (L.). Sur la production du chromate de baryte cristallisé. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 382, et *Soc. ch.*, XXXI, 243.
Grawitz (S.). Action des sels de chrome sur les sels d'aniline en présence des chlorates. *Comptes rendus*, LXXXVII, 844, et *Soc. ch.* XXXII, 456.
— Sur la génération du noir d'aniline par les chromates en présence des chlorates. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 389.
Hensgen (C.). Sur le chromate de fer et de potassium. *Deutsche chem. Gesell.*, année 1879, 1300 et 1656, et *Soc. ch.*, XXXIV, 48.
Moissan (H.). Sur les amalgames de chrome, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, et sur un nouveau procédé de préparation du chrome métallique. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 180, et *Soc. ch.* XXXI, 149.
Tappeimer (H.). Action du chromate de potassium et de l'acide sulfurique sur l'acide cholalique. *Liebig's Ann. der Chem.*, CXCIV, 211, et *Soc. ch.*, XXXII, 347.
Varenne. Sur une combinaison de l'acide chromique avec le fluorure de potassium. *Comptes rendus*, LXXXIX, 358.

1880.

Donath (E.). Sur a recherche des chromates et de l'acide chromique existant en solution. *Zeitsch. für analyt. Chem.*, XVIII, 78, et *Soc. ch.*, XXXIV, 119.
Galippe. Note sur l'introduction du chromate neutre de plomb dans les patisseries, pour leur communiquer une coloration jaune dorée. *Journal de phar. et de ch.* [5], I, 149.
Heintz. Sur chromates de triacétonamine. *Liebig's Ann. der Chem.*, CXCVII, 87, et *Soc. ch.*, XXXIV, 359.
Hensgen (C.). Sur de nouveaux chromates doubles de fer et de potassium, de fer et d'ammonium. *Deutsche chem. Gesell.*, XII, 1300 et 1656, et *Soc. ch.*, XXXIV, 48.
Mengeot (A.). Production des cristaux de sesquichlorure de chrome de couleur verte persistante. *Comptes rendus*, XCI, 589.
Moissan (H.). Sur les sulfures et les séléniures de chrome. *Comptes rendus*, XC, 817.
— Action du chlore sur le sesquioxyde de chrome. *Comptes rendus*, XC, 1357.
Schœffet (R.). Dosage du chrome et du tungstène dans l'acier et dans leurs alliages avec le fer. *Deutsche chem. Gesell.*, XII, 1863, et *Soc. ch.*, XXXIV, 616.
Schulerud (L.). Sur les chromates et les dichromates. *Journal für prakt. Chem.* [2], XIX, 36, et Soc. *ch.*, XXXIII, 116.
Varenne (L.). Sur une combinaison de l'acide chromique avec le fluorure de potassium. *Comptes rendus*, LXXXIX, 358, et *Soc. ch.*, XXXIV, 471.
— Action de l'acide fluorhydrique sur le bichromate d'ammoniaque. *Comptes rendus*, XCI, 989.
Wilm (Th.). Sur le dosage du chrome. *Deutsche chem. Gesell.*, XII, 2223, et *Soc. ch.*, XXXIV, 549.

1881.

Arnold (J. O.). Sur le dosage du chrome dans le fer et dans l'acier. *Chem. news*, XLII, 285, et *Soc. ch.*, XXXVI, 260.
Carnot (Ad.). Séparation et dosage de l'alumine et des oxydes de fer et de chrome. *Comptes rendus*, XCIII, 154.
Christensen (O. T.). Étude sur les combinaisons ammoniochromiques. *Journal für prakt. Chem.*, [2], XXIII, 26, 54; XXIV, 74, 92, *Soc. ch.*, XXXVI, 513 et 516.
— Préparation du chlorure chloropurpuréochromique. *Journal für prakt. Chem.* [2], XXIII, 54, 58, et *Soc. ch.*, XXXVI, 516.

Clark (F. W.) et Keblen. Sur l'oxalate de chrome et de baryum. *Deutsche chem. Gesell.*, XIV, 56, et *Soc. ch.*, XXXVI, 441.

Douglas (T.). Sur une couleur verte dérivée du chromate de baryum. *Chem. news*, XL, 59, et *Soc. ch.*, XXXV, 46.

Etard. Recherches sur le rôle oxydant de l'acide chlorochromique. *Ann. de ch. et de ph.* [5], XXII, 218.

Gröger. Sur les combinaisons sulfurées du chrome. *Monats. für Chem.*, I, 242, et *Soc. ch.*, XXXV, 18.

Lawrence-Smith. Nodule de chromite dans l'intérieur du fer météorique de Cohahuila (Mexique) (Météorite de Butcher). *Comptes rendus*, XCII, 991.

Moissan (H.). Sur la préparation et les propriétés du protochlorure de chrome et du sulfate de protoxyde de chrome. *Comptes rendus*, XCII, 792.

— Sur le protobromure et le protoiodure de chrome, et sur l'oxalate de protoxyde de chrome. *Comptes rendus*, XCII, 1051.

— Sur le chromocyanure de potassium. *Comptes rendus*, XCIII, 1079.

Polis (A.). Sur l'alun cubique et la constitution cristalline de l'alun de chrome. *Deutsche chem. Gesell.*, XIII, 360, et *Soc. ch.*, XXXV, 69.

Praetorius (G.). Sur les sels de l'acide chlorochromique. *Liebig's Ann. der Chem.*, CCI, 1 à 41, et *Soc. ch.*, XXXV, 20.

Rosenfeld (Max). Non-existence du chromate cupropotassique. *Deutsche chem. Gesell.*, XIII, 1469, et *Soc. ch.*, XXXVI, 27.

Varenne. Sur un hydrate de bromure chromique. *Comptes rendus*, XCIII, 727.

— Sur l'action des hydracides sur les chromates alcalins. *Comptes rendus*, XCIII, 728.

— Minerais de chrome de Californie. *Journal of the Soc. of Arts*, et *Journal de phar. et de ch.* [5], III, 180.

1882.

Carnot (Ad.) Sur le phosphate de chrome et son utilisation dans l'analyse chimique et dans l'industrie. *Comptes rendus*, XCIV, 1313, et *Soc. ch.*, XXXVII, 482.

Clarke (F. W.) et Strean. Sur quelques sels de chrome et de mercure. *Chem. news*, XIV, 61, et *Soc. ch.*, XXXVII, 399.

Donath (Ed.). Dosage volumétrique du chrome et du manganèse à côté de l'oxyde ferrique et de l'alumine. *Deutsche chem. Gesell.*, XIV, 982, et *Soc. ch.*, XXXVII, 92.

Jœrgensen (S. M.). Sur les combinaisons ammoniochromiques. *Journal für prakt. Chem.*, XXV, 321, 341, 398, 409; XXXV, 83, 91, *Soc. ch.*, XXXVII, 351 et 353; XXXVIII, 267, 270, 271, 273.

Morse (H. N.). Sur le dosage du chrome dans les minerais de fer chromé. *Chem. news*, XLIV, 43, *Soc. ch.*, XXXVII, 335, *Journal de phar.*, VIII, 159.

Prud'homme (M.). Sur l'acide chromique et les chromates. *Soc. ch.*, XXXVII, 194.

Treadwell (F. P.). Sur le dosage du chrome. *Deutsche chem. Gesell.*, XV, 1392 et *Soc. ch.*, XXXVIII, 526.

1883.

Berthelot. Recherches sur les chromates. *Comptes rendus*, XCVI, 399, et *Journal de phar. et de ch.* [5], VII, 406.

Lacassagne. Double cas d'empoisonnement par l'acide chromique. *Journal de phar. et de ch.* [5], VIII, 492.

Moissan. (H.). Sur la coloration bleue obtenue par l'action de l'acide chromique sur l'eau oxygénée. *Comptes rendus*, XCVII, 96.

Vulpian. Sur l'action toxique et sur l'emploi thérapeutique du bichromate de potasse. *Journal de phar. et de ch.* [5], VIII, 215 et 321.

BIBLIOGRAPHIE PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

A

Alvaro-Reynoso. Oxydation du sesquichlorure de chrome par le permanganate de potasse. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXIII, 324, (1851).

Arnold. Sur le dosage du chrome dans le fer et dans l'acier. *Chem. news.*, LXII, 285, et *Bull. de la Soc. chim.*, XXXVI, 260, (1881).

Atterberg. Chromate de molybdène hromé. *Thèse pour le doctorat*, et *Bull. de la Soc. chim.*, XVIII, 21, (1872).

— Chromate de glucinium. *Bull. de la Soc. chim.*, XIX, 498, (1873).

B

Barreswill. Lettre sur un nouvel acide oxygéné du chrome. *Comptes rendus*, XVI, 1085, 1843.

— Sur l'insolubilité du sesquichlorure de chrome. *Comptes rendus*, XX, 1366, (1845).

— Mémoire sur un nouveau composé oxygéné du chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XX, 364, et *Comptes rendus*, XXIII, 611, (1846).

Béchamp. Sur quelques phénomènes de statique chimique (Combinaison du sesquichlorure de chrome avec les hydrates de chrome et de fer). *Ann. de ch. et de ph.* [3], LVI, 308, (1859).

— Sur quelques oxychlorures nouveaux (Sesquichlorure de fer oxychromique). *Ann. de ch. et de ph.* [3], LVII, 296, (1859).

Bécourt et Chevallier. Sur les accidents qui attaquent les ouvriers employés à la préparation du chromate de potasse. *Comptes rendus*, XXXIII, 374, (1851).

Berthelot. Réaction du sulfate de protoxyde de chrome sur l'acétylène. *Bull. de la Soc. chim.*, V, 182, (1866).

— Recherches sur les chromates. *Comptes rendus*, XCVI, 399, et *Journal de phar. et de ch.* [5], VII, 406, (1883).

Berthier. Sur l'application du chromate de plomb sur les étoffes. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XVI, 442, (1821).

— Des alliages du chrome avec le fer et l'acier. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XVII, 55, (1821).

Biéler. Sur un chromate de zinc ammoniacal. *Ann. der Chem. und Phar.*, CLI, 223, et *Bull. de la Soc. chim.*, XIII, 133, (1869).

Blunget-Britton. Dosage rapide du chrome dans le fer et dans les fers chromés. *Chem. news*, XXI, 266, et *Bull. de la Soc. chim.*, XIV, 345, (1870).

Bong (G.) Sur un bleu au chrome. *Bull. de la Soc. chim.*, XXIX, 201, (1878).

Bourgeois. Sur la production du chromate de baryte cristallisé. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 382, et *Soc. ch.*, XXXI, 243, (1879).

Boussingault. Sur la production et la constitution des aciers chromés. *Ann. de ch. et de ph.* [5], XV, 91, *Comples rendus*, LXXXVI, 1303, et *Soc. ch.*, XXXII, 667, et (1878).

Buff. Sur l'électrolyse du bichromate de potasse. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LIX, 123, (1860).

Bunsen. Méthode volumétrique (Dosage de l'acide chromique). *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLI, 346, *Ann. der Chem. und Phar.*, nouvelle série, X, 265, (1854).

— Préparation du chrome métallique par l'électrolyse du sesquichlorure. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLI, 354, *Pogg. Ann.*, XCI, 619, (1854).

C

CARLILLE et STEPHENSON. Fabrication du chromate de potasse ou de soude. *Bull. de la Soc. chim.* XIX, 575, (1873).

CARNOT (A.). Séparation et dosage de l'alumine et des oxydes de fer et de chrome. *Comptes rendus*, XCIII, 154, (1881).

— Sur le phosphate de chrome et son utilisation dans l'analyse chimique et dans l'industrie. *Comptes rendus*, XCIV, 1313, et *Soc. ch.*, XXXVII, 482, (1882).

CHANCEL. Sur quelques réactions nouvelles de l'oxyde de chrome. *Comptes rendus*, XLIII, 927, (1856).

CHRISTENSEN (O. T.). Préparation du chlorure chloropurpuréochromique. *Jounal für prakt. Chem.* [2], XXIII, 26, 54, et *Soc. ch.*, XXXVI, 313, (1881).

— Étude sur les combinaisons ammoniochromiques. *Journal für prakt. Chem.* [2], XXIII, 26, 54, XXIV, 74, 92, et *Soc. ch.*, XXXVI, 313, et 316, (1881).

CLARK (J.). Sur le dosage du chrome dans le fer chromé. *Chem. news*, XXIV, 304, et *Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 37, (1872).

CLARKE (F. W.) et KEBLER. Sur l'oxalate de chrome et de baryum. *Deutsche Chem. Gessell.*, XIV, 36, et *Bull. de la Soc. ch.*, XXXVI, 441, (1881).

CLARKE (F. W.). et STREAN. Sur quelques sels de chrome et de mercure. *Chem. news*. XLV, 61, et *Bull. de la Soc. chim.*, XXXVII, 399, (1882).

CLÈVE. Sur les sels chromammoniques. *Journal für prakt. Chem.*, LXXXVI, 47, (1862).

CLÈVE et HOEGLUND. Chromate d'yttrium. *Bull. de la Soc. chim.*, XVIII, 290, (1872).

CLOUET. Méthode d'analyse des chromates de fer, leur formation artificielle, remarque sur leur composition. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XVI, 90, 93, 99, 100, (1869).

COPPET (DE). Points de congélation des solutions aqueuses de chromate de potasse. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XXV, 526, (1872).

D

DARMSTADTER. Nitrodichromate et nitrotrichromate de potassium. *Deutsche chem. Gessell.*, IV, 117, (1871).

SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.). Séparation du chrome d'avec l'alumine et ses isomorphes. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXVIII, 18, (1853).

— Méthode générale de préparation des corps simples et en particulier du chrome et du manganèse. *Comptes rendus*. XLIV, 673, (1857).

— Mémoire sur la production des températures très élevées (Chrome). *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLVI, 182, (1856).

— Sesquifluorure de chrome, préparation, propriétés. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLIX, 79, (1857).

DITMAN. Essais des minerais de chrome. *Iron*, 1876, 151. *Ann. de ch. et de ph.*, et *Soc. ch.*, XXVII, 447 [5], XII, 135, (1877).

DITTE. Note sur la séparation du fer, du chrome et de l'uranium. *Comptes rendus*, LXXXV, 281, *Ann. de ch. et de ph.* [5], XII, 135, et *Soc. ch.*, XXX, 414, (1877).

DONATH (E.). Dosage volumétrique du chrome et du manganèse à côté de l'oxyde ferrique et de l'alumine. *Deutsche chem. Gesell.*, XIV. 982, et *Soc. ch.*, XXXVII, 92, (1882).

— Sur la recherche des chromates et de l'acide chromique existant en solution. *Zeitsch. für analyt. Chem.*, XVIII, 78, et *Soc. ch.*, XXXIV, 119, (1880).

DOUGLAS (Th.). Sur une couleur verte dérivée du chromate de baryum. *Chem. news*, XL, 59, et *Soc. ch.*, XXXV, 46, (1881).

DROEGE. Sur un chromate de cuivre cristallisé. *Ann. de ch.* [3], L, 484, et *Ann. der Chem. und Phar.*, CI, 39, (1857).

DULLO. Sur la préparation du jaune de chrome. *Bull. dela Soc. chim.*, IV, 409, (1865).

DUPUY (A.). Sur les propriétés réductives du chlorure chromeux. *Bull. de la Soc. ch.*, XXX, 569, et *Bull. de la Soc. indust. de Mulhouse*, XLVIII, 938, (1878).

DUVILLIER. Action de l'acide nitrique sur le chromate de plomb, et dosage du sulfate de plomb contenu dans les chromates de plomb. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XXX, 204 et 212, *Comptes rendus*, LXXVI, 1352 et 1353, (1873).

E

Ebelmen. Chromites de manganèse et de zinc. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXIII, 44 et 45, (1851).

Étard (A.). Sur quelques réactions des sels de chrome. *Comptes rendus*, LXXX, 1306, (1875).

— Action de l'acide chlorochromique sur les matières organiques. *Comptes rendus*, LXXXIV, 127, et *Soc. ch.*, XXVII, 249, (1877).

— Formation des quinones au moyen de l'acide chlorochromique. *Comptes rendus*, LXXXIV, 391, et *Ann. de ch. et de ph.* [5], XXII, 218, (1877).

— Sur les sels de sesquioxyde de chrome. *Comptes rendus*, LXXXIV, 1089, (1877).

— Recherches sur les chromates. *Comptes rendus*, LXXXV, 442, et *Soc. ch.*, XXX, 246, (1877).

— Sulfate de chrome correspondant au sulfate d'alumine à 18 molécules d'eau. *Soc. ch.*, XXVII, 482, (1877).

— Sulfate de sesquioxyde de chrome et d'alumine. *Comptes rendus*, LXXXVI, 1399, (1878).

F

Fairley (T.). Recherches sur les peroxydes (Acide perchromique). *Chem. news*, XXXIII, 237, et *Bull. de la Soc. chim.*, XXVII, 3, (1877).

Franz. Densités des solutions d'alun de chrome. *Journal für prakt. Chem.* [2], V, 274, (1872).

Freese. Recherches sur les chromates. *Deutsche chem. Gesell.*, II, 476, nº 15, *Pogg. Ann.*, CXL, 242, et *Bull. de la Soc. chim.*, XIII, 331, (1869); XIX, 200, (1870).

Fremy. Recherches sur les oxydes métalliques (Oxyde de chrome). *Ann. de ch. et de ph.* [3], XII, 457, (1844).

— Recherches sur les hydrates (Hydrate de sesquioxyde de chrome). *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXIII, 385, (1848).

— Recherches sur les sels de chrome. *Comptes rendus*, XLVII, 883, (1853).

— Sur les propriétés du chrome, et en général sur les métaux de la famille du fer. *Comptes rendus*, XLIV, 632, (1857).

G

Galippe. Note sur l'introduction du chromate neutre de plomb dans les patisseries pour leur communiquer une coloration jaune dorée. *Journal de phar. et de ch.* [5], I, 149, (1880).

Gay-Lussac. Sur la combinaison de l'acide chromique avec l'acide sulfurique, et sur la conversion de l'alcool en éther sulfurique par un procédé nouveau. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XVI, 102, (1821).

Gerber. Sur une réaction générale permettant d'obtenir des composés analogues au fer chromé. *Bull. de la Soc. ch.*, XXVII, 435, (1877).

Gmelin. Préparation du chrome métallique. *Ann. de ch.* [1], XXXIV, 275, (1800), et *Ann. de Crell.*, 4e cahier, (1799).

Godon. Observations pour servir à l'histoire du chrome. Rapport à l'Institut sur un mémoire de M. Godon, qui a ce titre. *Ann. de ch.* [1], LIII, 222, (1804).

Graham. Oxyde de chrome soluble obtenu par la dialyse. *Ann. de ch. de ph.* [3], LXV, 184, (1862).

Grandeau. Sur la présence du rubidium et du cœsium dans les eaux naturelles, les minéraux (Chromates de rubidium). *Ann. de ch. et de ph.* [3], LXVII, 227, (1863).

Grawitz (S.). Action des sels de chrome sur les sels d'aniline en présence des chlorates. *Comptes rendus*, LXXXVII, 844, et *Soc. ch.*, XXXII, 456, (1878).

— Sur la génération du noir d'aniline par les chromates en présence des chlorates. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 389, (1879).

Gröger. Sur les combinaisons sulfurées du chrome. *Monats. für Chem.*, I, 242, et *Soc. ch.*, XXXV, 18, (1881).

Grouville. Sur quelques composés de chrome et sur plusieurs combinaisons dans lesquelles un des éléments n'entre que pour une très petite portion. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XVII, 349, (1821).

Guardabani. Application du chromate de mercure à la photographie. *Bull. de la Soc. chim.*, VIII, 465, (1867).

Guétat aîné. Utilisation et régénération des bains de chromate ayant servi à la teinture ou à l'impression. *Bull. de la Soc. chim.*, XIX, 573, (1873).

Guyard (A.). Présence de l'acide chromique dans les nitres du Pérou. *Bull. de la Soc. chim.*, XXII, 60, (1874).

Guyot. Sur l'iodochromate de potasse. *Comples rendus*, LXXIII, 46, (1871).

H

Haller (A.). Action de l'acide chlorochromique sur l'anthracène. *Comples rendus*, LXXXIV, 558 et 703, et *Soc. ch.*, XXIX, 65, (1877).

Heintz. Sur les chromates de triacétonamine. *Liebig's Ann. der Chem.*, CLXCVIII, 87, et *Soc. ch.*, XXXIV, 359, (1880).

— Sur quelques combinaisons du chrome. *Journal für prakt. Chem.*, nouvelle série, IV, 58 et 212, nos 12 et 13, (1871), et *Bull. de la Soc. chim.*, XV-XVI.

Hensgen (C.) Sur de nouveaux chromates doubles de fer et de potassium, de fer et d'ammonium. *Deutsche chem. Gesell.*, XII, 1300 et 1656, (1879), et *Bull. de la Soc. ch.*, XXXIV, 48, (1880).

Hintz. Sur le dosage du chrome. *Ann. der Chem. und Phar.*, CLXIX, 367, et *Bull. de la Soc. chim.*, XXI, 180, (1874).

J

Jacquelain. Études sur la réaction de l'acide sulfurique sur le bichromate de potasse. Etudes sur l'alun de chrome. *Comptes rendus*, XXIV, 439, (1847).

— Analyse du sesquichlorure de chrome pur, détermination de l'équivalent du chrome; étude et discussion des propriétés du sesquichlorure de chrome pur. *Comptes rendus*, XXIV, 679, (1847).

— Procédé de fabrication économique du bichromate de potasse, des chromates de plomb et du bichromate de chaux. *Comptes rendus*, XXV, 504, (1847).

Jacquemin. De la combinaison directe de l'acide chromique avec la laine et la soie, et de ses applications à la teinture et à l'analyse des vins. *Comptes rendus*, LXXIX, 523, (1874).

Jean (F.) et Pellet. Dosage du chrome par les liqueurs titrées. *Bull. de la Soc. chim.*, XXVII, 200, (1877).

Jœrgensen (S. M.). Sur les combinaisons ammoniochromiques. *Journal für prakt. Chem.*, [2], XXV, 321, 341, 398 et 409; XXXV, 83 et 91, et *Bull. de la Soc. ch.* XXXVII et XXXVIII, 267, 270, 271, 273, 351 et 353, (1882).

K

Kayser. Sur l'attaque du fer chromé. *Zeitsch. für analyt. Chem.*, XV, 187, et *Soc. ch.*, XXIII, 157, (1877).

Kletzniski. Préparation du chromate neutre de potasse, exempt de chlorure. *Dingler's polyt. Journal*, CLXXX, 407, et *Bull. de la Soc. chim.*, VI, 427, (1866).

— Sur la sidérine ou chromate ferrique basique. *Pharm. Central.*, XIII, 399, et *Bull. de la Soc. chim.*, XIX, 182, (1873).

Kopp. Note sur le sulfate chromique. *Comptes rendus*, XVIII, 1156, (1844).

L

Lacassagne. Double cas d'empoisonnement par l'acide chromique. *Journal de phar. et de ch.* [5], VIII, 492, (1883).

Landois. Gisement de minerais de chrome et de cobalt en Vendée. *Comptes rendus*, XLVII, 27, (1858).

Langlin. Préparation du chrome métallique. *Sill. Amer. Journal*, juillet 1868, *Zeitsch. für Chem.*, nouvelle série, V, 113, *Bull. de la Soc. chim.*, XII, 233, (1869).

Langlois. Nouvelles expériences relatives à l'action de l'acide carbonique sur le sesquioxyde de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLVIII, 507, (1856).

Lassaigne. Note sur la combinaison du chrome avec le soufre, et nouveau procédé pour préparer son oxyde. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XIV, 299, (1820).

LASSAIGNE. De l'application du chromate de plomb sur la soie, la laine, le lin et le coton. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XV, 76, (1820).

LAWRENCE-SMITH. Nodule de chromite dans l'intérieur du fer météorique de Cohahuila (Mexique), (Météorite de Butcher). *Comptes rendus*, XCII, 991, (1881).

LAUGIER. Sur l'existence du chrome dans les pierres météoriques. *Ann. de ch.* [1], LVIII, 261, (1806).

— Du chromate de fer des montagnes ouraliennes en Sibérie. *Ann. de ch.* [1], LXXVIII, 70, (1811).

— Présence du chrome dans le fer de Sibérie. Expériences propres à confirmer l'opinion émise par des naturalistes sur l'identité d'origine entre le fer de Sibérie et les aréolithes. *Ann. de ch. et de ph.* [2], IV, 363, (1817).

LEFORT. Recherches sur le chrome. *Comptes rendus*, XXX, 416, (1850).

LIEBIG. Sur l'extraction du chrome métallique. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XLVII et XLVIII, 110 et 297, (1831).

LIELEGG. Préparation de l'alun de chrome. *Dingler's polyt. Journal*, CCVII, 321, et *Bull. de la Soc. chim.*, XX, 79, (1873).

LOEVEL. Recherches sur le chrome et ses combinaisons. *Comptes rendus*, XVI, 862, (1843).

— Observations sur quelques sels de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XIV, 244, *Comptes rendus*, XX, 1364, (1845).

— Note sur les chlorures de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XV, 47, et *Comptes rendus*, XX, 1191, (1845).

— Sur l'action que le zinc et le fer exercent sur les dissolutions des sels de sesquioxyde de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XL, 42, (1854).

— Phénomènes de sursaturation que présente l'alun de chrome, ses modifications, cristallisable et incristallisable, et sa stabilité. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLIV, 313, (1855).

LOTZ. Tungstate de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLIII, 250, et *Ann. der Chem. und Phar.* [3], XV, 49, (1855).

M

MAC-YVON. Action de l'iode sur l'anhydride chlorochromique. *Chem. news.*, XXVIII, 138, et *Bull. de la Soc. chim.*, XXI, 176, (1874).

MALAGUTI. Décomposition par le carbonate de soude, des chromates de baryte et d'argent. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LI, 336, (1857).

— Recherches sur de nouveaux acides organiques contenant du chrome. *Comptes rendus*, XVI, 456, (1843).

— Sur le pink-color, fabriqué par les Anglais, et sur une coloration extraordinaire de l'acide stannique par l'oxyde de chrome. *Ann. de ch.* [2], LXI, 433, (1836).

MALAGUTI et SARZEAU. Action de l'ammoniaque liquide sur plusieurs chromates du groupe magnésien. *Ann. de ch. et de ph.* [3], IX, 431, *Comptes rendus*, XVII, 977, (1843).

MENGEOT (A.). Production des cristaux de sesquichlorure de chrome de couleur verte persistante. *Comptes rendus*, XCI, 389, (1880).

MEYER (R). Sur les chromates d'indium. *Zeitsch. für Chem.*, IV, 429, (1868).

MICHAELI. Chromate acide de potassium; action du chlorure de phosphore. *Journal für prakt. Chem.*, nouvelle série, IV, 449, et *Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 205, (1872).

MILLON. Recherches sur le mercure et les constitutions salines (Chromates de bioxyde de mercure), *Ann. de ch. et de ph.*, XVIII [3], 364, et *Comptes rendus*, XXXIX, 742.

MOHR. Action de l'acide carbonique sur le chromate neutre de potasse. *Zeitschr. für analyt. Chem.*, 278, (1872).

— Sur quelques décompositions d'apparence anormale produites par l'acide carbonique (Chromate neutre de potassium). *Liebig's Ann. der Chem.*, CLXXXV, 286, et *Soc. ch.*, XXVIII, 257, (1877).

MOISSAN (H.). Sur les amalgames de chrome, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, et sur un nouveau procédé de préparation du chrome métallique. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 180, et *Bull. de la Soc. chim.*, XXXI, 149, (1879).

— Sur les sulfures et les séléniures de chrome. *Comptes rendus*, XC, 817, (1880).

— Action du chlore sur le sesquioxyde de chrome. *Comptes rendus*, XC, 1357, (1880).

Moissan (H.). Sur la préparation et les propriétés du protochlorure de chrome et du sulfate de protoxyde de chrome. *Comptes rendus*, XCII, 792, (1881).
— Sur le protobromure et le protoiodure de chrome, et sur l'oxalate de protoxyde de chrome. *Comptes rendus*, XCII, 1051, (1881).
— Sur le chromocyanure de potassium. *Comptes rendus*, XCIII, 1079, (1881).
— Préparation et propriétés des sels de protoxyde de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [5], XXV, 401, (1882).
— Sur la coloration bleue obtenue par l'action de l'acide chromique sur l'eau oxygénée. *Comptes rendus*, XCVII, 96, (1883).
— Sur la préparation de l'acide chromique hydraté et sur quelques propriétés nouvelles de l'acide chromique anhydre. *Comptes rendus*, XCVIII, 1581, (1884).
Morges (F.). Recherches thermiques sur les chromates. *Comptes rendus*, LXXXVI et LXXXVII, 15 et 1443, (1878).
Morse (H. N.) et Day (W. C.). Sur le dosage du chrome dans le minerai de fer chromé. *Journal de phar. et de ch.* [5], VIII, 159, *Chem. news*, XLIV, 43, (1882), et *Soc. ch.*, XXXVII, 333, (1882).
Mussin-Puschin. Sur la mine de plomb rouge de Sibérie. *Ann. de ch.* [1], XXXII, 67, (1799), et *Chem. Ann. von Crell.*, (1798).

N

Nilson (L. F.). Sur quelques chloroplatinates. *Ofversigt of K. Sr. Vetensk. Akad. Forhandlinguar*, (1876), n° 7, et Soc. ch. XXVII, 208, (1877).
— Sur les chloroplatinites. *Ofversigt of K. Sr. Vetensk. Akad. Forhandlinguar*, (1876), n° 7, 11, et Soc. *ch.* XXVII, 210, (1877).
— Sur les platinonitrites (Diplatinonitrite de chrome). *Ofversigt of K. Sr. Vetensk. Akad. Forhandlinguar*, (1876), n° 7, 23, et Soc. ch., XXVII, 210, (1877).

P

Pearson. Dosage du chrome à l'état de chromate de baryum. *Sill. Ameri. Journal* [2], XLVIII, 198, et *Bull. de la Soc. chim.*, XIII, 336, (1869).
Peligot. Recherches sur le chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XII, 528, et *Comptes rendus*, XIX, 734, (1844).
— Sur un nouvel oxyde de chrome. *Comptes rendus*, XIX, 609, (1844).
— Sur la composition du sesquichlorure de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XIV, 239, et *Comptes rendus*, XX, 1187, (1845).
— Sur les chlorures de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XVI, 294, (1846).
— Sur la composition des fers chromés. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XVI, 100, (1869).
Pelouze. Note sur le sesquichlorure de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XIV, 247, et *Comptes rendus*, XX, 1323, (1845).
— Préparation et composition du chromite de chaux. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXIII, 9, (1851).
— Aventurine à base de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [4], VI, 465, et *Comptes rendus*, LXI, 615, (1865).
Persoz. Études sur les oxydes salins et en particulier de ceux auxquels donne naissance l'oxyde chromique en s'unissant aux oxydes électropositifs. *Comptes rendus*, LIII, 69, (1861).
Philippona et Pruessen. Sur les chromates basiques de zinc. *Ann. der Chem und Phar.*, CXLIX, 92, et *Bull. de la Soc. chim.*, XII, 132, (1869).
Phipson. Note sur un nouveau sulfure de chrome. *Comptes rendus*, LIII, 377, (1861).
Pisani. Sur quelques réactions des sels de chrome de nickel et de cobalt. *Comptes rendus*, XLV, 349, (1857).
Poitevin. Action de la lumière sur la gélatine bichromatée. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LXII, 192, (1861).
Polis (A.). Sur l'alun cubique et la constitution cristalline de l'alun de chrome. *Deutsche chem. Gesell.*, XIII, 360, et *Soc. ch.*, XXXV, 69, (1881).

Popp. Sur le chromate de chrome. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLVI, 90, (1870).
Prinvault. Rouge de chrome ou rouge de Perse préparé par voie humide. *Bull. de la Soc. indust. de Rouen*, 318, (1875), et *Bull. de la Soc. chim.*, XXVI, 232, (1875).
Preœtorius (G.). Sur les sels de l'acide chlorochromique. *Liebig's Ann. der Chem.*. CCI, 1 et 41, et *Bull. de la Soc. ch.*, XXXV, 20, (1881).
Prud'homme (M.) et Binder (F.). Sur l'acide chromique et les chromates. *Bull. de la Soc. ch.*, XXXVII, 194, (1882).

R

Rammelsberg. Préparation du chromate de sesquioxyde de chrome. *Ann. der Chem. und Pharm.* LXVIII, 274.
Regnault (V.). Action de la vapeur d'eau sur le chrome et le sulfure de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [2], LXII, 357 et 381, (1836).
Rose (H.). Des combinaisons du chrome avec le fluor et le chlore. *Ann. de ch. et de ph.* [2], LXI, 94, (1836).
Rosenstiehl. Action du bichromate de potasse sur l'aniline et la toluidine. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XXVI, 246, (1872).
Rosenfeld (Max.). Non-existence du chromate cupropotassique. *Deutsche chem. Gesell.*, XIII, 1469, et *Soc. ch.*, XXXVI, 27, (1881).
Rosenfield. Sur la préparation du chromate basique de plomb. *Journal für prakt. Chem.* [2], XV, 239, (1878).
Rube. Sur le dosage volumétrique des chromates. *Journal für prakt. Chem.*. XCV, 53, nº 9, (1865), et *Bull. de la Soc. chim.*, IV, 361, (1865).

S

Salvétat. Sur un nouvel oxyde de chrome hydraté. *Comptes rendus*, XLVIII, 295, (1859).
Schiff (H.). Sur les combinaisons polyacides de la chimie inorganique (Sulfate basique, benzoate de chrome). *Ann. de ch. et de ph.* [3], LXVI, 137 et 141, (1862).
Scheurer-Kestner. Sur le vert Guignet. *Bull. de la Soc. chim.*, III, 23 et 413, (1865).
Schiff (H.). Préparation du chromate de sesquioxyde de chrome. *Ann., der Chem. und Pharm.*, CXX, 207, (1861).
Schmidt. Sur le chromate de nickel. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXVI, 19, (1873).
Schœffel (R.). Dosage du chrome et du tungstène dans l'acier et dans leurs alliages avec le fer. *Deutsche chem. Gesell.*, XII, 1863, et *Soc. ch.*, XXXIV, 616, (1880).
Schutzenberger. Sur un nouvel acétate de chrome. *Comptes rendus*, LXVI, 814, (1868).
Schœnn. Oxyde de chrome et fer chromé. *Zeitsch. für analyt. Chem.*, VIII, 380, (1869), et *Soc. ch.*, XIV, 47, (1869).
Schulerud (L.). Sur les chromates et les dichromates. *Journal für prakt. Chem.* [2], XIX, 36, et *Soc. ch.*, XXXIII, 116, (1880).
Schwarz. Transformation du chromate en bichromate de potasse. *Dingler's polyt. Journal*, CXVIII, 157.
Sergius-Kern. De l'action du magnésium sur quelques sels métalliques (Sur les chromates). *Chem. news*, XXXIII, 236, et *Soc. ch.*, XXVII, 111, (1877).
Shipton. Sur le vert Guignet. *Rapport du jury international de Londres*, LXXIV, (1863).
Storck et de Coninck. Jaunes au chromate de plomb par vaporisation, obtenus au moyen du chlorate de chaux. *Moniteur de la teinture*, (1877), 30, *Extrait du Bull. de la Soc. indust. de Mulhouse*, et *Soc. ch.*, XXVIII, 92, (1877).
Storer. Sur le sesquioxyde de chrome. *Proc. of the Amer. Acad. of Arts and Sciences*, (1859).
Streng. Sur le bichromate de fluorure de potassium. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXIX, 225, et *Bull. de la Soc. ch.*, I, 348, (1864).

T

Tamm. Sur le dosage du chrome dans le fer chromé. *Chem. news*, XXIV, 305, et *Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 57, (1872).

Tappeimier (H.). Action du chromate de potassium et de l'acide sulfurique sur l'acide cholalique. *Liebig's Ann. der Chem.*, CXCIV, 211, et *Soc. ch.*, XXXII, 347, (1879).

Tassaert. Chromate de fer de la bastide de la Carrade. *Ann. de ch.* [1], XXXI, 220, (1799).

Terreil. Procédé pour constater des traces de chrome dans les fers, les fontes, les aciers et les minerais. *Bull. de la Soc. chim.*, III, 30, (1865).

— Des métaux qui accompagnent le fer. *Soc. ch.*, XXVII, 550, (1877).

Thalen. Longueur d'onde des raios brillantes du chrome. *Soc. ch.* [4], XVIII, 233, (1869).

Thorpe. Sur la densité et le point d'ébullition de l'anhydride chlorochromique. *Ann. der Chem. und Phar.*, CXLIX, 161, et *Bull. de la Soc. chim.*, XII, 236, (1869).

— Sur un oxychlorure de chrome décrit par Zettnow. *Pogg. Ann.*, CXLIV, 329 nº 10, (1871), et *Bull. de la Soc. chim.*, XV-XVI, 251.

Tommasi. Sur une combinaison de bioxyde de chrome et de bichromate de potasse, dichromate kalichromique. *Comptes rendus*, LXXIV, 987, (1872), et *Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 396.

Treadwell (F. P.). Sur le dosage du chrome. *Deutsche chem. Gesell.*, XV, 1392, et *Bull. de la Soc. chim.*, XXXVIII, 526, (1882).

Trommsdorff. Le chrome existe dans quelques fossiles de l'Allemagne. *Ann. de Ch.* [1], XXXII, 318, (1799).

V

Varenne. Sur une combinaison de l'acide chromique avec le fluorure de potassium. *Comptes rendus*, LXXXIX, 358, (1879), et *Soc. ch.*, XXXIV, 471, (1880).

— Action de l'acide fluorhydrique sur le bichromate d'ammoniaque. *Comptes rendus*, XCI, 989, (1880).

— Sur un hydrate du bromure chromique. *Comptes rendus*, XCIII, 727, (1881).

— De l'action des hydracides sur les chromates alcalins. *Comptes rendus*, XCIII, 728, (1881).

Vauquelin. Sur une nouvelle substance métallique contenue dans le plomb rouge de Sibérie et qu'on propose d'appeler chrome à cause de la propriété qu'il a de colorer les combinaisons où il entre. *Ann. de ch.* [1], XXV, 21, (1798).

— Second mémoire sur le métal contenu dans le plomb rouge de Sibérie. *Ann. de ch.* [1], XXV, 194, (1798).

— Sur la meilleur méthode pour décomposer le chromate de fer, obtenir l'oxyde de chrome, préparer l'acide chromique, et sur quelques combinaisons de ce dernier. *Ann. de ch.* [1], LXX, 70, (1809).

Verdet. Pouvoir rotatoire magnétique des combinaisons chromées. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LII, 154, (1858).

Vulpian. Sur l'action toxique et sur l'emploi thérapeutique du bichromate de potasse. *Journal de phar. et de ch.* [5], VIII, 215 et 321, (1883).

W

Walter. Sur le bichromate de perchlorure de chrome (Acide chlorochromique). *Ann. de ch. et de ph.* [2], LXVI, 387, et *Comptes rendus*, V, 753, (1837).

Wilm (Ed.). Recherches sur le thallium (Chromate de thallium, chromate neutre, bichromate, trichromate). *Ann. de ch. et de ph.* [4], V, 59, (1865).

Wilm. Sur le dosage du chrome. *Deutsche chem. Gesell.*, XII, 2223, et *Soc. ch.*, XXXIV, 549, (1880).

Witz (G.) Inertie des dérivés du chrome, comparée à l'action du vanadium sur les sels d'aniline en présence des chlorates dans l'impression en noir d'aniline. *Comptes rendus*, LXXXVII, 1087, (1878).

Woehler. Note sur une combinaison cristallisée de chrome et d'aluminium. *Ann. de ch. et de ph.*, [3], LIII, 418, (1858).

— Préparation du chrome métallique par la réduction du chlorure par le zinc; propriétés du chrome ainsi préparé (Sur l'oxyde de chrome magnétique). *Ann. de ch. et de ph.* [3], LVI, 501, (1859).

Wolcott-Gibbs. Dosage du chrome et sa séparation de l'urane. *Sill. Amer. Journal* [3], V, 110, et *Bull. de la Soc. chim.*, XX, 175, (1873).

Z

Zettnow (E.). Préparation et densité de l'acide chromique. *Pogg. Ann.*, CXLIII, 468 et 474, n° 7, (1871), et *Bull. de la Soc. chim.*, XV-XVI, 250, (1871).

— Préparation du chrome cristallisé. *Pogg. Ann.*, CXLIII, 477, n° 7, (1871), et *Bull. de la Soc. chim.*, XV-XVI, 251, (1871).

— Sur le chromate et le bichromate de baryte. *Pogg. Ann.*, CXLV, 57, et *Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 208, (1872).

TABLE DES MATIÈRES

Combinaisons du chrome avec le chlore, le brome, l'iode et le fluor.

Combinaisons du chrome avec l'azote, le phosphore et l'arsenic.

Combinaisons du chrome avec le bore, le silicium et le carbone.

SELS DE PROTOXYDE DE CHROME

SELS DE SESQUIOXYDE DE CHROME

CHROMATES

COMPOSÉS CHROMAMMONIQUES

CARACTÈRES ET DOSAGES DES COMPOSÉS DU CHROME



FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

4479. — Paris. Imprimerie A. L. Guillot, 7, rue des Canettes.